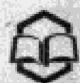
21世纪化学丛书

胶体化学

冯绪胜　刘洪国　郝京诚　等编著


化学工业出版社
化学与应用化学出版中心
·北京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

胶体化学/冯绪胜，刘洪国，郝京诚等编著. —北京：化学工业出版社，2005.2
（21 世纪化学丛书）
ISBN 7-5025-6335-0

Ⅰ. 胶…　Ⅱ. ①冯…②刘…③郝…　Ⅲ. 胶体化学　Ⅳ. 0648

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2004）第 120400 号

---

21 世纪化学丛书
胶 体 化 学
冯绪胜　刘洪国　郝京诚　等编著
责任编辑：陈　丽　刘俊之
文字编辑：周　倜
责任校对：吴　静
封面设计：于剑凝
*
化 学 工 业 出 版 社
化学与应用化学出版中心 出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码 100029）
发行电话：(010)64982530
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
三河市东柳装订厂装订
开本 720mm×1000mm　1/16　印张 13¾　字数 233 千字
2005 年 3 月第 1 版　　2005 年 3 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-6335-0/O・80
定　价：26.00 元

21世纪化学丛书



序

化学作为一门基础学科，其专业门类日臻完善；学科内、外渗透融合更趋紧密；新型交叉学科层出不穷。当今化学的研究内容不断突破传统化学的范畴，涉及范围日益广泛；方法手段愈加先进。从应用层面看，化学已深入到国民经济和人民生活的各个方面，成为改善产业结构，推动经济发展，提高人民生活质量和满足社会多元化需要的重要因素。与此同时，化学领域的发展和突破使其凸显出核心科学的地位。

为了更好地把握发展机遇，适应科教兴国、科技卫国发展战略的要求，适应我国经济建设的需要，造就具有基础扎实、知识广博、富有创新精神的复合型人才，化学工业出版社计划组织出版一套《21世纪化学丛书》，并专门成立编委会，确定撰写这套丛书的宗旨和选题方向，并负责推荐各书撰写的专家。这套丛书内容包括材料化学、能源化学、催化化学、配位化学、纳米化学、胶体化学、界面化学、光化学、电化学、天然有机化学、药物化学、高分子化学、凝胶化学、计算化学、组合化学、环境化学、生物化学、食品化学等方面，着重介绍化学各分支学科领域的发展前沿，遵循学科继承、发展与创新的原则，突出反映其中的新知识、新成果、新应用和新趋势的“四新”内容，兼收并蓄，不拘一格，旨在体现化学科学的前瞻性、创见性、科学性和代表性以及学科间的交叉与渗透，力图使其成为一套内容丰富、体系完善、结构严谨、取材新颖的系列丛书。本丛书将由化学工业出版社陆续出版。

参与该丛书编撰的作者在各自的分支领域均具有丰富的科研积累与教学经验，他们创新的科学精神和认真的求实态度，将使该丛书各分册特色鲜明，各具风采。该丛书既介绍学科前沿的研究成果和进展，又反映学科的系统性和覆盖面，务使提高与普及兼顾，基础与实用并重。我们期望该丛书成为化学、化工、材料、环境、生命、医药卫生等相关领域的大专院校师生，科研院所的技术人员，政府和企业部门的管理人员以及其他各领域的化学爱好者有实用价值的综合参考书。

我们相信，通过编委和作者的共同努力，在广大科研和教学人员的积极参与和支持下，《21世纪化学丛书》的出版，将成为更多青年步入化学领域的桥

梁和阶梯，给广大读者带来有用的知识和有益的启示，为我国化学事业的发展起积极的推动作用。

由于编者的水平和时间所限，本丛书各册中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正并积极建议，以使后续的分册越出越好。

编委会

2004年2月



前　言

具有悠久历史的胶体化学，是化学学科中的一个重要分支。随着科学的发展和技术的进步，胶体化学这一古老的学科正焕发出青春，处在蓬勃发展的新时期。胶体化学的理论和技术已广泛应用于化工、石油开采、催化、涂料、造纸、农药、纺织、食品、化妆品、染料、医药和环境保护等工业部门和技术领域。

但目前在这些部门中工作的管理者和技术人员缺乏这方面的理论知识，使相关技术问题的解决存在一定的困难。另一方面，在我国高等学校的化学学科的课程设置中，胶体化学是作为物理化学的一部分，因学时所限，讲授内容很少。所以，即使化学学科的本科毕业生，对这门学科的了解也很肤浅。正如美国著名胶体化学家 Paul C Himenz 所说："学生在取得了化学学位之后，很可能还不知道什么是胶体与界面化学。"在实践中应用胶体化学的知识来解决技术问题有一定的困难。鉴于此，为了适应胶体化学新发展，促进胶体化学的学科发展和技术的进步，满足广大科技工作者和高等学校相关专业师生的需要，本书在重点介绍胶体化学的基本概念和基础理论的同时，又适时地加入了目前胶体化学发展的最新成果，从而具有前沿性、科学性和先进性，以及各学科之间相互交叉、相互渗透，展示其广泛的应用前景。

本书首先介绍胶体化学的基本概念、基本理论和基本知识，特别注重理论和概念的新发展；最后介绍胶体化学新的重要应用领域，注重理论联系实际，特别是联系胶体化学在功能性纳米材料方面的开发研究中的应用，重点阐明应用胶体化学基本原理解决实际问题时的思路和方法。采用大量的最新研究成果，其中包括作者及其合作者的部分研究成果。由于胶体化学所研究的体系和问题处于多学科边缘相互交叉的研究领域，内容十分丰富，涉及面广，限于篇幅，本书只介绍其中重要的热点应用领域，供读者参考。同时本书又是一本科普读物，非化学专业的读者可以从中了解胶体化学的基础知识和应用技术，为相关工作奠定基础。有兴趣从事胶体化学研究的读者，可进一步查阅有关专著和本书的参考文献。

本书由冯绪胜教授主持完成。第 1～4 章、第 7 章由冯绪胜教授编写；第 5 章、第 6 章由郝京诚教授编写；第 8 章由刘洪国副教授编写；第 9 章由黄锡荣教授编写；研究生张立娟为本书录入了第 1～4 章、第 7 章的文字并绘制了

表和插图。著名胶体化学家杨孔章教授对本书的编写给予了热情的鼓励和支持，对大纲提出了许多有益的意见，并审阅全文，使作者颇受教益，在此表示深切的谢意。限于作者水平，不足之处在所难免，欢迎广大读者批评指正。

编　者

2004 年 7 月于济南



内 容 提 要

全书共分9章，第1～7章介绍胶体化学的基本概念、基本理论和基本知识，特别注重理论和概念的新发展；第8章、第9章介绍胶体化学新的重要应用领域，注重理论联系实际，特别是联系胶体化学在功能性纳米材料方面的开发研究中的应用，重点阐明应用胶体化学基本原理解决实际问题时的思路和方法。同时本书又是一本科普读物，非化学专业的读者可以从中了解胶体化学的基础知识和应用技术，为相关工作奠定基础。

本书可供从事胶体化学研究的科技工作者和高等学校相关专业的师生阅读。



目　　录



绪　论

0.1　胶体化学的历史发展[1]

1861年，英国化学家T. Graham首次提出了“胶体”这个名词。在研究溶液中溶质分子的扩散速率时，他做了这样的实验：将一块羊皮纸缚在一玻璃筒下端，筒内装有要研究的溶质的水溶液，然后将筒浸入水中。经过一段时间后，测定水中溶质的浓度，求得了溶质透过羊皮纸的扩散速率。通过实验，他发现有些物质如无机盐、白糖等，可以透过羊皮纸，并且扩散速率很快；另一类物质如明胶、单宁、蛋白质、氢氧化铝等，扩散速率缓慢，而且极难甚至不能透过羊皮纸。当溶剂蒸发时，前一类物质易生成晶体析出，后一类物质则不形成晶体，而形成黏稠的胶状物质。根据这些现象，他把物质分为两类：称前者为类晶质（crystalloid），后者为胶体（colloid）。“胶体”这一名称是从希腊文 *κολλα* 而来。后来随着科学的发展，经过多次实验的证实，发现这样的分类并不合适。因为许多晶体物质在适当的介质中，也能形成具有胶体特征的体系。例如，把氯化钠分散在酒精中，就具有扩散缓慢、不能透过半透膜等性质。因此，应当把胶体看作是处在一定分散范围的物质的一种存在状态，而不是某一类物质固有的特性。所以，现在“胶体”是指那些具有高度分散的体系。

20世纪初，人们把胶体区分为两类：亲液胶体（lyophilic colloid）和憎液胶体（lyophobic colloid）。容易与水作用的蛋白质、明胶等与水形成的胶体溶液叫做亲液胶体。而那些本质上不溶于水的物质，必须经过适当处理后，才可以将它分散在水中，这样形成的体系则叫做憎液胶体。例如金溶胶、硫化砷溶胶等，都是典型的憎液胶体。

亲液胶体和憎液胶体有着本质上的区别。前者属于热力学稳定体系，后者是热力学不稳定体系。至于在扩散等性质上的相同，仅仅是表观上的类似，不能因此而混淆两者的本质区别。所以从20世纪50年代起，就开始把亲液胶体改为大分子（或高分子）溶液，把憎液胶体称为胶体分散体系或溶胶。

高分子溶液中溶质分子与胶体分散体系中的粒子的粒度具有相同的数量级，也具有分散性和组成不确定性，这就导致它们有许多共同的物理性质。特

别是近年来发现高分子化合物能强烈影响胶体的稳定和絮凝以及流变性等，还可以与表面活性剂相互作用，开拓了新的应用领域。因此高分子溶液也应当作为胶体化学重要内容之一。把胶体体系分为以下三大类比较确切。

① 分散体系，包括粗分散体系和胶体分散体系。由于体系有很高的表面自由能，是属于热力学不稳定体系。

② 高分子（或大分子）溶液，因为没有界面，体系无界面能存在，所以是热力学稳定体系，与上述分散体系不同，能自动形成大分子溶液。

③ 缔合胶体，即胶体电解质。它也是热力学稳定体系。现在工业上用得很多的表面活性剂，就属于缔合胶体。

胶体化学从19世纪下半叶到20世纪40年代发展迅速，有关胶体的界面性质、动力性质、光学性质、电性质、流变性以及稳定性的基本规律相继得以揭示[2]，这对解决溶胶、乳状液、小乳状液、微乳状液、泡沫及凝胶的形成、稳定及破坏等有重要的指导作用。胶体化学是研究胶体分散体系的物理化学性质的一门科学。它不仅和工农业生产有着密切的关系，而且和生命科学紧密相关。在研究动植物的生命现象时，随处都会遇到胶体体系。从胶体化学的观点来说，人体就是典型的胶体体系，因为细胞、血液、淋巴液、肌肉、脏器、软骨、皮肤、毛发等都属于胶体体系。因此，生物体内发生的许多生理变化和病理变化与胶体的性质有联系。另外，许多药物、消毒剂、杀虫剂等也是以胶体形式生产和使用。因而对于医学工作者来说，学习一些胶体体系的基本知识是很有必要的。

0.2 胶体化学与分散体系

（1）分散体系[3,4]

自然界中存在的绝大多数实际体系，都不是纯物质，而是一种或几种物质以某种程度分散在另一种物质中形成的体系，称之为分散体系。在分散体系中，以粒子状态存在的不连续相称为分散相，而粒子所处的介质称为分散介质，即连续相。例如食盐水溶液，食盐是分散相，水则是分散介质。分散体系又分为均相分散系和多相分散系。低分子溶液与高分子溶液为均相分散系。溶胶与粗分散系为多相分散系。粒子被分散得越小，即分散程度越高，体系内的界面面积也就越大。从热力学观点来看，此类体系也就越不稳定。这表明粒子的大小直接影响体系的物理化学性质。若以 $1cm^3$ 的水为例，在三维方向上各切割一次，小立方体就变成了8块，总表面积从 $6cm^2$ 增加到 $12cm^2$。水的表面积每增加 $1m^2$，需对其做功72.8mJ，那么这一次切割将使体系的表面能增加0.044mJ。如果不断地切割下去，其表面积和表面能的变化就如表0.1

表 0.1　立方体形的粒子在分割过程中表面性质的变化

边长/cm	立方体个数	总表面积/cm^2	比表面积/cm^{-1}	总表面能/J
1	1	6	6	4.6×10^{-5}
1×10^{-1}	1×10^{3}	6×10^{1}	6×10^{1}	4.6×10^{-4}
1×10^{-2}	1×10^{6}	6×10^{2}	6×10^{2}	4.6×10^{-3}
1×10^{-3}	1×10^{9}	6×10^{3}	6×10^{3}	4.6×10^{-2}
1×10^{-4}	1×10^{12}	6×10^{4}	6×10^{4}	4.6×10^{-1}
1×10^{-5}	1×10^{15}	6×10^{5}	6×10^{5}	4.6×10^{0}
1×10^{-6}	1×10^{18}	6×10^{6}	6×10^{6}	4.6×10^{1}
1×10^{-7}	1×10^{21}	6×10^{7}	6×10^{7}	4.6×10^{2}

所示。

当然，在实际的分散过程中水分子会自动收缩成小球，不可能成立方体。从表 0.1 中的数据可以看出，物质分散的结果是比表面积增加的同时体系的表面能大幅度增加。1cm^3 的小立方体分散成纳米（nm）量级的小粒子时（约 10^{-7}cm），其表面能增加了 10^7 倍。

（2）分散体系的分类

分散体系的某些性质常随分散相粒子的大小而改变，因此，按分散相质点的大小不同可将分散系分为以下三类（表 0.2）。

① 分子分散体系。分散相粒子小于 1nm。分子分散体系具有高度稳定性。无论放置多久，分散相颗粒不会因重力作用下沉而从溶液中分离出来。因分散相粒子很小，不能阻止光线通过，体系多是透明的。分散相颗粒能透过滤纸或半透膜，在溶液中扩散很快，例如盐水和糖水等。

② 胶体分散体系。胶体分散系即胶体溶液，分散相粒子的大小在 1～100nm 之间，属于这一类分散系的有溶胶和高分子化合物溶液。由于此类分散系的胶体粒子比分子分散系的分散相粒子大，而比粗分散系的分散相粒子小，因而胶体分散系的胶体粒子能透过滤纸，但不能透过半透膜。外观上胶体溶液不浑浊，用肉眼或普通显微镜均不能辨别。胶体是物质的一种分散状态，不论任何物质，只要以 1～100nm 之间的粒子分散于另一物质中时，就成为胶体。例如，氯化钠在水中分散成离子时属于分子分散系；而在苯中则分散成离子的聚集体，聚集体粒子的大小在 1～100nm 之间，属胶体溶液。许多蛋白质、淀粉、糖原溶液及血液、淋巴液等属于胶体溶液。

③ 粗分散体系。在粗分散系中，分散相粒子大于 100nm，因其粒子较大用肉眼或普通显微镜即可观察到分散相的颗粒。由于其颗粒较大，能阻止光线通过，因而外观上是浑浊的、不透明的。另外，因分散相颗粒大，不能透过滤纸或半透膜；同时易受重力影响而自动沉降，因此不稳定。粗分散系按分散相

状态的不同又分为悬浊液（固体分散在液体中，如泥浆）和乳浊液（液体分散在液体中，如牛奶）。

表 0.2　分散体系的分类

粒子大小	类型		分散相	性质	实例
<1nm	低分子分散系		原子、离子或小分子	均相，稳定体系，扩散快，能透过滤纸、半透膜，形成真溶液	蔗糖，氯化钠，醋酸水溶液等
1～100nm	胶体分散系	高分子	高聚物大分子	均相，稳定体系，扩散慢，不能透过半透膜，能透过滤纸，超显微镜下看不见，形成真溶液	蛋白质，核酸水溶液等
		溶胶	胶粒（原子或分子的聚集体）	多相，不稳定体系，扩散慢，不能透过半透膜，能透过滤纸，超显微镜下看不见，形成真溶液	$Fe(OH)_3$，As_2S_3，金溶胶等
>100nm	粗分散体系		粗粒子	多相，不稳定体系，扩散很慢或不扩散，较快地下沉，不能透过滤纸和半透膜，形成悬浊液、乳浊液	浑浊泥水，牛奶，豆浆等

上述这种按分散度的大小分类的方法，对讨论体系中粒子的大小颇为方便，但对实际体系状态的描述却比较含糊。

分散体系的另一种分类方法，是按分散相和分散介质的聚集态不同来分类，如表 0.3 所示。这种分类法，包括的范围很广，在这 8 类中，有些体系在胶体化学范围很少讨论，甚至不予讨论；而研究最多且最重要的是 4、5 两类中的乳状液和溶胶。

表 0.3　聚集态不同的分散体系

类型	分散相	分散介质	名称	实例
1	液	气	气-液溶胶	雾
2	固	气	气-固溶胶	烟、尘
3	气	液	泡沫	灭火泡沫
4	液	液	乳状液、微乳液	原油、牛奶
5	固	液	溶胶、悬浮液	金溶胶、油漆、泥浆
6	气	固	凝胶（固态泡沫）	面包、泡沫塑料
7	液	固	凝胶（固态乳状液）	珍珠
8	固	固	凝胶（固态悬浮液）	合金、有色玻璃

0.3　胶体化学的研究内容[5]

胶体化学是专门研究尺寸处于 1～1000nm 的分散体系的科学。研究内容主要包括：表面现象、多相胶态分散体、高分子和各种形态的分子聚集体。

表面现象研究各种不同界面的性质。随着分散度的增加，体系的比表面也

相应增大，胶体的各种性质与比表面密切相关，所以对表面现象的研究就成为胶体化学的主要内容之一。通常所指的界面包括的范围很广，不仅研究固-液（溶胶）界面性质，还要讨论固-气、气-液以及液-液的界面性质。对各种界面性质的研究，不仅是胶体化学理论的基本内容，也与其他学科的基础有关。例如，催化理论中的固体表面吸附，就需要掌握界面性质的有关知识才能对催化过程做可靠的分析。

至于分散体系所涉及的范围更广了。在自然界和工业生产中常遇到一种物质或几种物质分散在另一种物质中的分散体系，例如开采出的石油常含有成细滴状态分散的水，钻井用的泥浆是黏土分散在水中形成的，奶油分散在水中成为牛奶，颜料分散在油中成为油漆或油墨等。这些分散体系的生成和破坏，以及它们的物理化学性质，都是胶体化学研究的内容。虽然通常的分子分散体系，如空气、溶液等，不属于胶体化学的范畴，但是有些物质的分子很大，虽属于真溶液，但其分子大小已达到胶体分散体系的范围。例如，蛋白质、淀粉、纤维素等高分子溶液，也是胶体化学的研究对象。由于高分子合成工业的发展，高分子溶液理论的内容愈来愈丰富。尤其是近年来分子生物学的发展，在研究蛋白质、核糖核酸等天然生物物质方面，借用了胶体化学的方法取得了很大的成功。随着科学的不断深入发展，使得高分子溶液逐渐发展成为一个独立的学科分支。

0.4 胶体化学的发展前景[6]

20世纪的中期，胶体化学的发展相对于其他学科较为缓慢。最近一二十年近代物理和化学理论的进步，许多现代精细测试手段的出现，为在纳米级水平上研究胶体与界面现象提供了有力的工具，使胶体化学取得了巨大的新进展。追踪这些新进展，美国化学会多年来形成了一个传统，每隔10年将胶体与界面科学年会扩大成为大规模的学术讨论会，以总结、交流和展示本学科10年来的成就。1996年6月在美国波兹丹（Potsdam）举行了第70届美国胶体与界面科学学术大会（70th Colloid and Surface Science Symposium，简写ACSSS），共有50多个国家的600多位学者出席，发表论文373篇。大会充分展示了胶体与界面科学10年来在理论研究方面取得的明显进步及其与材料科学、能源科学、生命科学、环境科学的密切结合和相互渗透，主要表现在以下几个方面。

（1）纳米粒子和原子簇的研究兴起

人们对分散体系的认识由粗到细，近十几年发展到纳米级水平，纳米粒子和处于0.1～10nm的表面层、原子簇的表征、制备、合成和性质的研究正在

兴起。各种纳米粒子和原子簇不断被观测和合成出来。在第70届ACSSS会议上仅讨论原子簇（cluster）物理性质的论文即达15篇之多。德国科学家A. Henglein的"胶态纳米粒子和原子簇的电子性质"的大会报告系统地描述了电性质与颗粒大小的关系以及从原子到原子簇过程的观测和控制方法。M. El-Shall的分组报告"从分子簇到聚合物和纳米粒子——新材料合成之途径"叙述了从分子到分子簇合成阳离子有机聚合物的途径和控制方法，介绍了制备金属氧化物纳米粒子的新方法。可以说，新材料和聚合物的合成正在实现由经验逐步向准确测定和按设计要求有效控制的转变，今后将制备出各种具有特异性能的新材料。

纳米技术的发展推动了表面微观分析技术的进步，目前已能成功地对表外层1～10个原子层区域、厚度0.1～10nm范围内表面成分、表面结构、表面形态和表面能态作出准确的测定。例如，20世纪80年代中期研制并获得1986年诺贝尔物理奖的扫描隧道显微镜（scanning tunnel microscope）可用于观测物质单个原子的位置，最高分辨率在垂向达0.01nm、横向达0.2nm。美国商用机器公司（IBM）两名科学家利用STM直接操作原子，成功地在镍基板上安排原子组成了"IBM"字样；日本科学家成功地将硅原子堆成一个"金字塔"[7]。这项技术可将人类带入探索原子奥秘的世界。表面纳米分析技术为涉及表面的一系列过程，如催化、吸附、润湿、黏附、表面改性、复合、摩擦等重要理论的深入研究提供了手段。纳米粒子和分子簇的研究对促进胶体化学领域的研究工作有十分重要的意义。例如，原油胶体中沥青质胶质核的形成，正在从分子簇的水平上进行考察[8]。而掌握原油胶体的形成、稳定与破坏问题，对石油开发和石油加工都十分重要。阳离子聚合物在油田化学领域的应用日益普及，在油层保护、钻井液、污水絮凝、酸液稠化等方面有十分重要的用途，但是目前对聚合物的合成途径的认识和控制水平不高，不论单体、均聚物、共聚物的种类、结构和分子量的控制，都有许多不足。如借鉴纳米技术的成果，则可以合成能满足各方面需要的聚合物。纳米表面技术有助于对黏土、岩层表面与原油、水之间的相互作用以及多种油田化学剂作用机理的深入研究。

（2）乳状液、微乳状液、泡沫的研究再趋活跃

这些早已有广泛应用和研究的体系，由于分散相易变形，稳定性的测定缺乏有效手段，常有研究结果不一致，甚至相互矛盾的情况发生，因而停留在经验阶段。近二十几年来情况有了根本性的变化。由于生产应用的推动和新技术的采用，这个领域的研究空前活跃并取得一系列进步。例如A. S. Dukhin等人利用声谱准确地测定了各种乳状液的粒度、粒度分布，还测定了不稳定乳状液的粒度变化。O. Urdahl等人考察水/原油乳状液稳定性

的结果表明，对于此类乳状液的稳定，作为天然乳化剂/稳定剂的沥青质胶质中沥青质的含量有一临界值，胶质单独存在不能提高乳状液的稳定性，而沥青质与胶质共同、相互作用才能形成极为稳定的乳状液。最近 Laurel Industrial 公司推出的 Turbiscan MA1000 型近红外扫描分散稳定性分析仪是将高精度垂直扫描和透射及反向散射结合起来的双探测系统仪器，能够迅速测定乳状液、泡沫等胶态分散度的细微变化，如乳化、分散、絮凝、聚结、分层、沉淀等；可用于从微浊到浓缩的不透明混合物样品的测定，是目前研究这些体系胶态稳定性的理想手段。有关乳状液、泡沫的性质、界面层结构、分散相性质的研究内容比之过去大为丰富了。有鉴于此，美国化学会从 20 世纪 90 年代初开始陆续编著出版反映某一领域的基本理论和石油工业应用进展的系列专著并纳入美国化学会化学进展丛书。例如，1992 年出版了《乳状液：基本原理及在石油工业的应用》，系统地讨论了乳状液的稳定性、流变性及在多孔介质中流动的规律及研究方法，介绍了在驱油及重油输送等有关应用领域的研究成果。1994 年出版了《泡沫：基本原理及在石油工业的应用》，对影响泡沫稳定性、流变性的各种因素和实验方法作了详尽的讨论。1996 年出版了《悬浮体：基本原理及在石油工业的应用》[9]，反映了悬浮体研究的新成就，专题讨论了悬浮体对多孔介质渗透率的影响，储层中微粒运移的规律以及微粒的产生和控制等与油田开发密切有关的问题。据了解，类似的其他专著将陆续出版。这些专著反映各该领域中的新概念、新方法。

(3) 表面活性分子有序组合体成为胶体化学中的热点研究领域

表面活性剂的应用极为广泛，大到油气田的开发，小到细胞作用和酶效应，都离不开表面活性作用。目前表面活性剂体系的合成正在沿两个方向发展。第一个方向是在表面活性剂分子中引入不同的特性基团，使其具有表面活性高、多效、易降解的特性，特别是大力研制高分子表面活性剂以满足新技术、环境保护和人类保健不断提高的要求。这一发展往往导致合成工艺复杂化、生产成本过高。第二个方向是不同种表面活性剂复配，特别是表面活性剂与其他物质尤其是聚合物复配，以取长补短，获得多种功效。表面活性剂在降低水的界面张力、润湿、乳化、起（消）泡、分散、洗涤等仍继续扮演重要的角色。与此同时，现代高科技的应用不断涌现。例如，液膜分离法可有效地分离性质接近、其他方法不易分离的混合物（烃等）。膜，特别是与生命过程密切相关的生物膜中表面活性剂的作用逐渐被揭示。S. E. Friberg 考察了大量层状液晶中表面活性剂与聚电解质间的相互作用，制备了各种模拟生物膜，成功地实现了膜的多种生理功能。还对表面活性剂在胶束催化、界面合成、相转移

催化等新技术中的作用作了深入的考察。近年来功能性双亲性分子的有序组装，以及其有序组装体（langmuir 单层、lamgmuie-blodgett 膜、胶束、囊泡、反胶束、生物膜）的结构和性质的研究成为胶体化学的热点研究领域。

（4）胶体化学与生命、材料、能源和环境等科学相互渗透和交叉

在历史上，胶体化学方法曾广泛地为生命科学所采用，超离心机的创建和用于蛋白质研究在某种意义上标志着现代分子生物学的开始。细胞、蛋白质和在生理过程中实现物质吸收、维持新陈代谢等作用的各种生物膜的精巧和奇妙早已为人们所知，但深入的研究是在不断进步的胶体技术带动下进行的。近10 多年在生物界面的识别（bioregnition at interface）、细胞表面形态、细胞粘连、细胞功能的研究、各种膜的微观结构和精巧功能的研究、医药在人体中传输的胶体方式等方面已经取得长足的进步。在环境科学方面正在探讨空气中气溶胶与气候变迁的关系、各种亲液溶胶的性质、表面催化和吸收对环境的影响等深层次的问题。具有特殊性能的新材料的研制已取得惊人的进步，发现分散相大小、形状均匀的胶体具有许多优越的性能。例如，大小形状均匀的纳米磁性粒子具有优异的记录和记忆功能，是制作高密度高保真器件的理想材料；由均匀纳米陶粒制作的材料，其耐温、耐磨、绝缘性能是普通材料无法比拟的。均匀胶体的研究已成为研制新材料的主要方向之一。国际胶体与界面科学会前主席、美国纽约新材料研究所（原美国胶体与表面科学研究所）的 Matijevic 博士领导的分散体系实验室，近 20 多年来成功地制备出不同尺寸和不同形状的各种金属氧化物、金属氢氧化物、金属硫化物、磷化物均匀胶体[10]。材料科学的另一发展方向是通过不同基本材料的黏结、涂布、渗透、表面改性、共混、填充等工艺研制各种新型复合材料。这些工艺过程均涉及相与相的接触，界面的结构、组成、能量、性能和形成条件对复合材料的性能起关键性的作用。因此界面分析和界面科学的新进展对材料科学的发展意义重大。一些美国科学家对世界重大科技前沿作了调查分析后一致认为，胶体科学及其应用是当今世界科技的八大生长点之一。

参 考 文 献

1 陈宗淇，杨孔章．化学通报，1988，6：56

2 Myers. D. Surface，Interfaces and colloids：Principle and Applications. New York：VCH Publ，1991

3 Paul C. Hiemenz，Principles of Colloid and Surface Chemistry. Third Edition. New York：Marcel Dekker Inc，1997. 1～4

4 Shaw. D J Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 4th Edition. Oxford England：Butterworth-Heinemann，1992. 1～6

5 沈钟，王果庭．胶体与表面化学．第 2 版．北京：化学工业出版社，1997. 1～6

6　樊西惊．油田化学，1998，15（2）：176
7　张立德．纳米材料．北京：化学工业出版社，2000
8　奥西波夫著．粘土类土和岩石的强度与变形性能的本质．李生林，张之一译．北京：地质出版社，1985．22～29
9　Mody F K，Hale A H．A Borehole Stability Model to Couple the Mechanics and chemistry of Drilling Fluid/Shale Interaction．SPE/IADC 25728．Feb．1993
10　Fritz J S．Clay and Clay Minerals，1986，34（2）：214～223



第1章　纯液体的界面性质

前面介绍了胶体体系是具有巨大的表面积的高度分散体系。在体系中表面层的分子占总分子数的比例很高，这些界面层的分子所处的环境不同于与体相内部的分子，因而会给体系带来许多特殊物理化学性质，产生特有的界面现象。

自然界中的物质，在通常条件下有气、液、固三种相态。在任何两相之间都存在着界面，有气/液、气/固、液/液、液/固、固/固不同的相界面。其中气/液、气/固界面习惯上叫做表面，而其余的相界面都叫做界面。

相界面不是一个理想的几何平面，而被认为是从一相到另一相的过渡区域，约有几个分子层厚。它的性质与两个相邻体相的性质不同，因此常常把界面区域作为另一个相来处理，称为界面相；而与界面相相邻的两个均匀的相就叫做本体相。界面相的性质由两个相邻体相所含物质的性质所决定。表面张力和表面自由能是描述表面性质的主要物理量，本章以纯液体表面为对象，着重阐述表面张力、表面能的概念，并分别讨论有关的各种界面性质。

1.1　表面张力和表面自由能

1.1.1　表面分子的受力状态

表面层分子与体相内部的分子所处的环境不同，如图1.1所示的气/液界面。分子之间存在短程的分子间力，即范德华引力。在体相内的一个分子B，它周围被同种的液体分子所包围，周围分子对它的引力是对称的（如图1.1中箭头所示），合力为零。因此分子在液相内部移动，不需外力对它做功。但是表层的分子A则不同，由于液相密度大于气相密度，因此液相一侧对它的吸引力大于气相一侧对它的吸引力。表面层的分子受到净的垂直指向相液体内部的力。使得表面层的分子有向液体内部迁移的趋势。所以液体的表面有自动缩小的倾向。从能量上来看，要将液体内部的分子移到表面，需要对它做功。因此表面

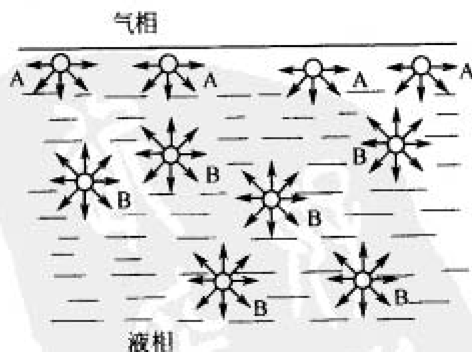


图1.1　分子在液相内部和在表面所受不同引力的示意

层的分子与液体内部的分子相比具有额外的势能。这种势能只有分子处在表面时才有。

1.1.2 表面张力

设在一边 CD 可以自由移动的金属框 $ABCD$ 上挂有皂膜（如图 1.2）。CD 边长为 l。欲使体系平衡，必须在 CD 边上施加一适当的力 F。实验表明，此时可移动的边 CD 受到 F 的作用，却并不沿此力的方向移动（即保持静止状态）。可以推断活动边 CD 必定受到一个与力 F 大小相等、方向相反的力 f 的作用，这个力就是表面张力。对于一定的液体，在一定的物理状态下平衡时，力 f 的值与边长 l 成正比。$f=2\times l\times\gamma$（因液膜有两个表面，所以乘以 2）。此处 γ 为垂直液体表面上单位长度线段，沿着与液面相切的方向使表面收缩的力，通常简称为表面张力。国际上通用的单位是 mN/m（毫牛/米）。

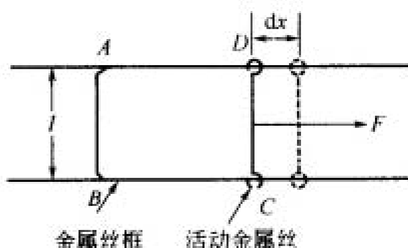


图 1.2 理想的表面张力实验示意

1.1.3 表面自由能

在图 1.2 所示的体系中，液膜在外力 F 的作用下面积扩大时，CD 边移动了 $\mathrm{d}x$ 的距离。外力对体系做功。在可逆情况下，外力对体系所作的最小功是

$$-\delta W=F\mathrm{d}x=2l\gamma\mathrm{d}x \tag{1.1}$$

在恒温恒压条件下，外界所消耗的功将储存于表面，成为表面分子所具有的一种额外势能。此功等于体系 Gibbs 自由能的增加。$\Delta G=2l\gamma\mathrm{d}x$，其中，$A=2l\mathrm{d}x$是体系表面积的增加。于是

$$\gamma=\frac{\Delta G}{2l\mathrm{d}x}=\frac{\Delta G}{A} \tag{1.2}$$

故 γ 为恒温恒压下增加单位表面积时体系 Gibbs 自由能的增量，称其为比表面自由能，简称表面自由能。国际通用单位是：$\mathrm{J/m^2}$（焦/米^2），$\mathrm{mJ/m^2}$（毫焦/米^2）。

综上所述，液体表面张力和表面自由能是分别采用力学和热力学方法研究液体表面性质时所用的物理量。它们代表的物理概念是不同的。表面张力是表面层分子间实际存在的表面收缩力。采用表面张力的概念，以力学平衡的方法解决流体界面问题，具有直观方便的优点。表面自由能是形成一个单位的新表面时体系自由能的增加，或表示物质体相内部的分子迁移到表面时，形成一个单位表面所要消耗的可逆功。采用表面自由能，便于用热力学原理和方法处理界面问题，所得结论不仅适用于液体表面，并对各种界面都有普遍意义。对于

液体，可以证明表面自由能和表面张力具有相同的量纲。采用相应的单位（例如分别用 mN/m 和 mJ/m^2）时，其数值相同。

在固体表面上表面能与表面张力有所不同。因为许多固体的物理性质是各向异性的，例如压缩系数、膨胀系数、热导率、电导率、透光率等与方向有关。同样的，表面张力也随方向而不同。

1.2 表面热力学基础

热力学的方法是研究表面问题的重要工具，可用热力学的方法讨论有关表面热力学的基本概念及变化的规律。虽然在这里表面性质是从纯液体体系得出的，但由于热力学方法的普遍的实用性，因此这些基本概念和热力学关系并不完全限于一组分体系。

1.2.1 纯液体的表面热力学量

首先考虑一个充满某种液体的杯子组成的体系（图 1.3），假定杯盖可以自由移动且杯盖材料与液体之间的界面张力为零（即认为杯盖材料也由该液体组成），如果在恒温恒压下，可逆地拉动杯盖液面面积增加 dA，则环境对体系所做的功 $\delta W'$ 正比于表面积的增量。

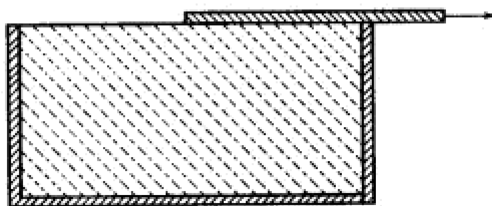


图 1.3 假想体系

$$-\delta W' = \gamma dA \tag{1.3}$$

对于只有一种表面的纯液体体系，在此可逆过程中，体系的热力学函数的变化为

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA \tag{1.4}$$

$$dH = TdS + VdP + \gamma dA \tag{1.5}$$

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA \tag{1.6}$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA \tag{1.7}$$

根据上面的热力学公式，可以得出

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} \tag{1.8}$$

这些结果表明，表面自由能 γ 是在不同的特定条件下，可逆地增加单位面积时所引起的体系内能 U、热焓 H、功焓 F、自由能 G 的改变量。

由于体系表面性质的研究是在恒温恒压条件下进行的，所以通常所说的表面自由能是指第四个偏微分定义的表面自由能，简称表面能。

对于只有一种表面的多组分体系，经历一可逆过程，且在此过程中体系除做膨胀功和化学功外还做表面功，则有下列相应的热力学关系式。

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \tag{1.9}$$

$$dH = TdS + VdP + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \tag{1.10}$$

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \tag{1.11}$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \tag{1.12}$$

由此可得

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,V,n_i} \tag{1.13}$$

这说明γ是在相应条件下，增加单位表面积是体系的内能、热焓、功焓、自由能的改变量。这里注意到体系表面能不仅与温度、压力有关，而且与体系的组成有关。

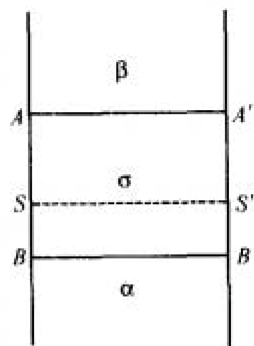


图 1.4　相界面示意

1.2.2　吉布斯（Gibbs）表面热力学函数

为了便于对表面区域做热力学处理，Gibbs 在他的杰出的热力学工作中采用了一种巧妙的办法。如图 1.4 所示，在 α 相和 β 相之间的过渡区域，做任意数学平面 SS' 作为划分面，称为两体相的分界面 σ。并假设 α 相的性质直到 SS'平面都是均匀的；β 相的性质直到 SS' 面也都是均匀的。若用 α、β、σ 作为上标，分别标明 α、β 两个体相和 σ 表面的相应的热力学量。那么体系的任意容量性质为体系中各部分容量性质之和。

$$U = U^{\alpha} + U^{\beta} + U^{\sigma} \tag{1.14}$$

$$H = H^{\alpha} + H^{\beta} + H^{\sigma} \tag{1.15}$$

$$F = F^{\alpha} + F^{\beta} + F^{\sigma} \tag{1.16}$$

$$G = G^{\alpha} + G^{\beta} + G^{\sigma} \tag{1.17}$$

$$S = S^{\alpha} + S^{\beta} + S^{\sigma} \tag{1.18}$$

应用热力学第一定律与第二定律于相界面，设体系在此过程中除膨胀功、化学功外，还有表面功，由于 $V^{\sigma}=0$，则

$$dU^{\sigma} = dH^{\sigma} = TdS^{\sigma} + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^{\sigma} \tag{1.19}$$

$$dF^{\sigma} = dG^{\sigma} = -S^{\sigma} dT + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^{\sigma} \tag{1.20}$$

对于纯液体 $n^{\sigma}=0$，于是

$$dU^{\sigma} = dH^{\sigma} = TdS^{\sigma} + \gamma dA \tag{1.21}$$

$$dF^{\sigma} = dG^{\sigma} = -S^{\sigma} dT + \gamma dA \tag{1.22}$$

在体系强度性质不变的条件下积分式（1.22）得

$$G^{\sigma} = \gamma A \quad 即\ \gamma = G^{\sigma}/A$$

这说明表面自由能γ是单位面积 Gibbs 平面在指定条件下的自由能的值。

但需注意该式只适用于纯液体表面。

在恒温恒压和组成不变的条件下，将式（1.21）、式（1.22）积分可得

$$U^\sigma = H^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum \mu_i n_i^\sigma \tag{1.23}$$

$$F^\sigma = G^\sigma = -TS^\sigma + \gamma A + \sum \mu_i n_i^\sigma \tag{1.24}$$

微分 $U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum \mu_i n_i^\sigma$ 得

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i \tag{1.25}$$

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^\sigma$$

以上两式两端分别相减得

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0 \tag{1.26}$$

这就是相界面的 Gibbs-Duhem 公式。

用 A 去除式（1.26）的两端，得

$$d\gamma = -\frac{S^\sigma}{A}dT - \frac{\sum n_i^\sigma d\mu_i}{A} \tag{1.27}$$

式中，S^σ/A 和 n_i^σ/A，都是单位表面的“过剩量”。

这是一个重要的表面热力学公式，虽然这些理想几何平面的热力学量比较抽象，但它们之间热力学关系还是很严格的。

1.3 弯曲液体表面的一些现象

由于液体表面存在表面张力，液面在某些情况下往往呈不同程度的弯曲。液面弯曲的程度又影响液体的性质，涉及许多自然现象和实际应用。下面讨论弯曲液面的性质变化的规律。

1.3.1 弯曲液体表面下的附加压力

通常大面积的水域的表面总是平坦的。但毛细管中的液面、沙子或黏土之间毛细缝中的液面以及气泡、水珠的表面则都呈曲面。弯曲液面的一个根本特性就是曲面两侧存在压力差。实验证明，在细玻璃管的一端吹起一个肥皂泡后，必须将管的另一端口堵住，肥皂泡才能稳定存在。否则肥皂泡会自动收缩。这就是因为弯曲液面两侧有压力差。弯曲液面下的附加压力，可用图 1.5 来说明。

如图 1.5(a) 所示，为一凸液面，由于表面张力是在曲面的切面内，并且与作用线垂直，向着缩小表面积的方向。这样就产生指向着液体内部的力 $P_{凸}$，$P_{凸}$ 大于气相压力。如果气相的压力为 P_0，那么，在这种情况下液体内部净压力通常叫做附加压力 ΔP。

$$\Delta P = P_{凸} - P_0$$

若为一凹液面，如图 1.5(b) 所示，与凸液面的情况相反，由于表面张力

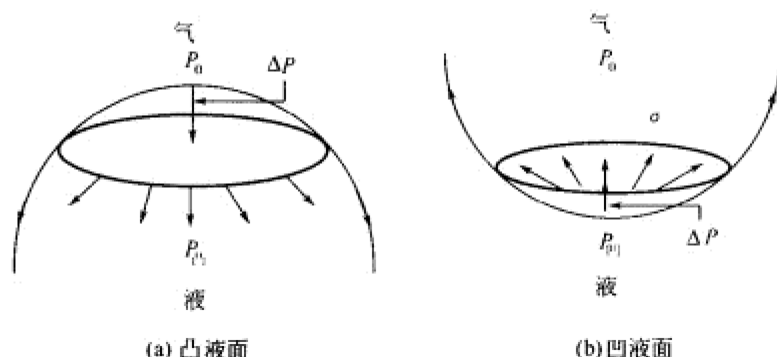


图 1.5　弯曲液面下的附加压力示意

是在曲面的切面内，向着缩小表面积的方向使凹液面变成平面。那么产生的液相一侧的压力 $P_凹$ 指向气相一侧。液相一侧的压力 $P_凹$ 小于气相压力，这样液体所受的附加压力应当是 $\Delta P = P_凹 - P_0$，方向是指向气相一侧。

如果是平液面，由于液体表面张力沿着与液面平行的方向作用着，且不产生与液面垂直的分量。在任意两个相反的方向作用着的使表面收缩的力都大小相等方向相反，互相抵消。因此平液面两侧的压力相等，附加压力为零。

总之由于表面张力的作用，弯曲液面与平液面不同。在弯曲液面时，总是产生一个指向曲面的曲率中心（凹面的内部或球心）的附加压力。使得曲率中心一侧体相的压力总比曲面另一侧的体相的压力大。

弯曲液面的附加压力与其曲率半径有关，其关系可导出如下。

设容积一定的箱子中有一液滴，箱子中的大气压力为 P_0，液滴内部的压力为 P_1（图 1.6）。附加压力 $\Delta P = P_1 - P_0$。若液滴在恒温条件下，体积增大 dV_1，则

$$dF = -PdV_1 - P_0 dV_g + \gamma dA = 0$$

其中下标 l 和 g 分别代表液体和气体。因为体系的体积恒定，$dV_1 = -dV_g$。于是

$$(P_0 - P_1)dV_1 = -\gamma dA$$

$$\Delta P = \frac{\gamma dA}{dV_1} \tag{1.28}$$

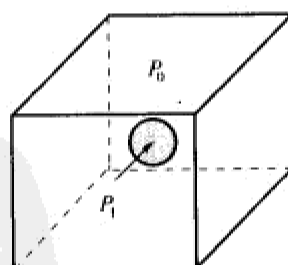


图 1.6　附加压力示意

在弯曲液面上取一无限小的面积元 $ABCD$（图 1.7），在曲面上作任意两个互相垂直的正交截面。它们的交线为曲面上过 O 点的法线，两个正交截面与曲面的两条交线的曲率半径分别为 R_1 和 R_2。当体积扩大 dV 时，液面面积扩大 dA，面积元为 $A'B'C'D'$。相应的 AB 边长由 x 变为 $x+dx$，BC 边长由 y 变为 $y+dy$，曲面

$ABCD$ 沿着法线方向移动 $\mathrm{d}z$

那么，

$$\mathrm{d}A=\mathrm{d}xy=(x+\mathrm{d}x)(y+\mathrm{d}y)-xy=x\mathrm{d}y+y\mathrm{d}x$$

$$\mathrm{d}V=xy\mathrm{d}z$$

式（2.28）变为

$$\Delta P=\gamma\frac{x\mathrm{d}y+y\mathrm{d}x}{xy\mathrm{d}z} \tag{1.29}$$

由图 1.7 可以看出，比较两个相似三角形 ΔAOB 与 $\Delta A'O'B'$，$\Delta BO'C$ 与 $\Delta B'O'C'$，可以得出

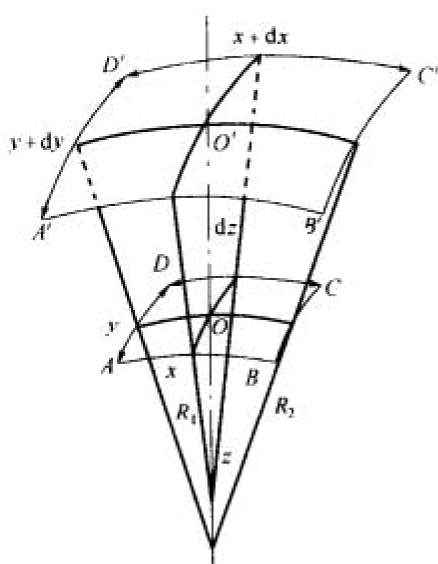


图 1.7 任意弯曲面的液面扩大时所做功的分析

$$\frac{x+\mathrm{d}x}{R_1+\mathrm{d}z}=\frac{x}{R_1} \qquad \mathrm{d}x=\frac{x\mathrm{d}z}{R_1}$$

$$\frac{y+\mathrm{d}y}{R_2+\mathrm{d}z}=\frac{y}{R_2} \qquad \mathrm{d}y=\frac{y\mathrm{d}z}{R_2}$$

将 $\mathrm{d}x$，$\mathrm{d}y$ 与 $\mathrm{d}z$ 的关系式代人式（1.29），得

$$\Delta P=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \tag{1.30}$$

式（1.30）就是 Laplace 方程式，它是适用于任意曲面的一般公式。

式（1.30）表明附加压力与液体的表面张力成正比，与弯曲液面的曲率半径成反比。即曲率半径越小，附加压力越大。

① 如果曲面是球面的一部分，则任意的曲率半径都相等，即 $R_1=R_2=R$。

式（1.30）变为

$$\Delta P=\frac{2\gamma}{R} \tag{1.31}$$

② 如果曲面是圆柱面，那么曲面的曲率半径之一是圆的半径，另一个曲率半径则是∞。

所以 Laplace 方程式可以写成

$$\Delta P=\frac{\gamma}{R} \tag{1.32}$$

③ 如果是气相中的气泡，肥皂泡就是一例。由于气泡有两个气/液界面，而且这两个球形界面的半径基本相等，所以气泡内外的压力差为

$$\Delta P=\frac{2\gamma}{R} \tag{1.33}$$

这表明一个肥皂泡，它的泡内压力比泡外压力大，因此用一毛细管吹起一个肥

皂泡，若不堵住另一管口，肥皂泡就会很快地缩小。

1.3.2 毛细管上升现象

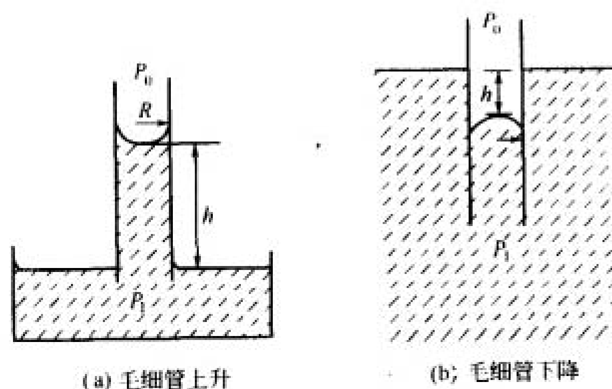


图 1.8 毛细现象

如图 1.8，当液体能很好地润湿毛细管时，毛细管内的液面就呈凹液面[图 1.8(a)]。假定毛细管截面为圆形，且毛细管半径足够小，毛细管内的液面可看作球面的一部分，可把凹液面近似看作半球形，两个曲率半径相等，都等于毛细管半径 R。凹液面上方气相的压力为 P_0，凹液面下方液相一侧的压力为 P_1，其压差 $\Delta P=P_1-P_0=2\gamma/R$。凹液面下方液相一侧的压力 P_1 比气相压力小，因此附加压力 ΔP 指向气相一侧。在此力的作用下毛细管中的液体必然上升一定的高度。平衡时，此附加压力必等于毛细管内液柱的静压强 $\Delta\rho gh$。从而得到 $\Delta P=\Delta\rho gh=2\gamma/R$。

式中，$\Delta\rho$ 为液相和气相的密度差；g 为重力加速度；h 为毛细管弯月面最低点与管外水平液面的高度差。

如果液体完全不能润湿毛细管，管内液面就成凸液面。因为凸液面下方液相一侧的压力大于液面上方气相的压力，管内液柱会在附加压力的作用下下降一定的高度，如图 1.8(b) 所示，$\Delta\rho gh=2\gamma/R$ 仍适用。

上式也可写成

$$\frac{2\gamma}{\Delta\rho g}=Rh=a^2$$

此式的左方的值完全由体系的性质所决定，与毛细管的性质无关，通常 Rh 叫做毛细管常数，用 a^2 来代表。

以上讨论的两种情况，都是属于液体对于毛细管完全润湿或完全不润湿，即液体与圆柱形毛细管形成的接触角 $\theta=0°$ 或 $\theta=90°$ 的极限条件。而通常遇到的情况是液体与圆柱形毛细管形成一定的接触角 θ，如图 1.9 所示。如果这时弯液面仍是球面的一部分，而且液面的曲率半径 $R_1=R_2=R$，由图 1.9 可以

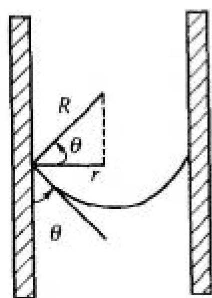


图 1.9 毛细管半径与曲率半径的关系

看出 $\cos\theta=\frac{r}{R}$。所以式（1.31）可以写成

$$\Delta P=\frac{2\gamma\cos\theta}{r} \tag{1.34}$$

相应的毛细管上升和下降公式为 $\Delta\rho gh=\frac{2\gamma\cos\theta}{r}$。

1.3.3 弯曲液面上的饱和蒸气压

通常说在一定温度下，气、液两相达到平衡时，液体的蒸气压为惟一确定的值。这是对液面呈平液面的情况而言的。当液面呈弯曲液面时，液体所受的压力与平液面不同。这使得同一液体的状态和性质随液滴大小而变化。设蒸气为理想气体，根据热力学汽-液平衡条件

$$G_l=G_v=G^0+RT\ln p \tag{1.35}$$

式中，p 为液体的饱和蒸气压。

恒温下将式（1.35）对体系的压力求偏导数，可以得到

$$\left(\frac{\partial G_l}{\partial P}\right)_T=RT\left(\frac{\partial \ln p}{\partial P}\right)_T=V_l \tag{1.36}$$

式中，V_l 是液体的摩尔体积。

于是
$$V_l\mathrm{d}P=RT\mathrm{d}\ln p$$

设平液面时液体内所受的压力为 P_l（与外压相等），而气相中平衡的蒸气分压为 p_0，当外压不变，把液体分散成半径为 r 的微小液滴，液滴内所受的压力变为 P_r，此时与液滴成平衡的蒸气分压为 P_r，对式（1.36）作定积分得

$$\int_{P_r}^{P_l}V_l\mathrm{d}P=\int_{p_r}^{p_0}RT\mathrm{d}\ln p$$

则
$$V_l(P_l-P_r)=RT\ln\frac{p_r}{p_0}$$

P_l-P_r 就是液滴曲面内外的压力差，$P_l-P_r=\frac{2\gamma}{r}$，则

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{V_l}{RT}\times\frac{2\gamma}{r} \tag{1.37}$$

设液体的密度 d_l 和摩尔体积 $V_l=M/d_l$ 都不随压力而改变，于是得到小液滴的蒸气压与平液面蒸气压的关系，即

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{V_l}{RT}\times\frac{2\gamma}{r}=\frac{1}{RT}\times\frac{M}{d_l}\times\frac{2\gamma}{r} \tag{1.38}$$

这就是 Kelvin 方程。它表明液滴越小，与之平衡的蒸气压越大。当液滴半径 $r\to\infty$ 时，液体的蒸气压从 $p_r\to p_0$。

例如20℃水的饱和蒸气压为2306Pa。按式（1.37）可以计算出不同半径的水滴饱和蒸气压和相对蒸气压变化值，见表1.1。

表1.1　不同半径的水滴饱和蒸气压和相对蒸气压变化值

水滴半径 r/cm	蒸气压/Pa	相对蒸气压变化值	水滴半径 r/cm	蒸气压/Pa	相对蒸气压变化值
10^{-4}	2309	1.001	10^{-6}	2569	1.111
10^{-5}	2331	1.011	10^{-7}	6804	2.95

1.4　液体表面张力的测定方法

测定液体表面张力的方法很多，这里只介绍其中几种常用且简便易行的方法。

1.4.1　毛细管上升法

毛细管上升法是常用的较准确的方法之一。这个方法研究得最早，在理论和实验上都比较成熟且严密。因此后来发展起来的方法虽有不少的优点，但目前一直用毛细管上升法所测到的表面张力数据作为标准。

将一只干净透明的毛细管插入待测液体中，若液体能润湿毛细管，则在表面张力的作用下沿毛细管内壁上升一定的高度，如图1.8(a)所示。用测高仪测定液柱上升的高度h，高度h是毛细管内弯月面的最低点与管外的水平液面的高度差。可由下式计算被测液体的表面张力：

$$\gamma=\frac{1}{2}\rho g h r \tag{1.39}$$

式中，r为毛细管半径；g为重力加速度；ρ为液体密度。

1.4.2　挂环法

通常用铂丝制成圆形挂环，将它挂在扭力天平上。调整天平使铂丝圆环平面刚好与液面接触。然后测定圆环拉脱液面时的最大拉力F。如图1.10所示。则可由式(1.40)计算表面张力。

$$\gamma=\frac{F}{4\pi(R'+r)}f \tag{1.40}$$

式中，R'为圆环的内半径；r为环丝半径；f为校正因子。

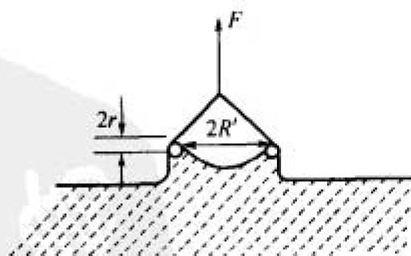


图1.10　挂环法示意

将铂丝圆环拉脱液面时，所提拉起来的液体并非圆柱形的。所以，在实际计算时必须乘上一个校正因子f。此校正系数是哈金斯[1]等人引进的，对于不同体系的f的值可查阅有关的资料[2,3]。

实际上任何天平都可作拉环之用。现在有各种专门设计的不同型号的圆环

法表面张力测定仪。

在使用该仪器时，须注意铂金圆环在液面上保持水平。若偏差 1°，误差为 0.5%；若偏差 2.1°，误差为 1.6%。环的重量要取干重，在接近分离点时要特别小心，防止液面骚动。环在使用前最好经过灼烧，以除去表面的沾污物。通常使用一个能使液体不断溢出的容器，使液面始终保持干净。

1.4.3 滴重法[4]

在所有测量液体表面张力的实验方法中，滴重法也许是最简便的一种。如图 1.11 所示。让被测液体通过毛细管流出，在平滑的毛细管口慢慢形成液滴并滴下（图 1.12），落入一个容器中。计算出每个液滴的平均重量 W 或体积 V，由式（1.41）计算表面张力。

$$\gamma=\frac{W}{2\pi r}f=\frac{mg}{2\pi r}f \text{ 或 } \gamma=\frac{\rho g V}{2\pi r}f \tag{1.41}$$

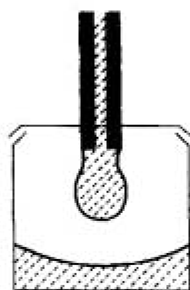


图 1.11 滴重法示意

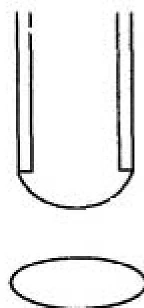


图 1.12 落滴示意

这个公式是 1864 年由 Tate 提出来的，显然这里用了表面张力的概念，毛细管尖所能挂住的液滴的最大重量为管尖周长与液体表面张力的乘积。

实际上，只要仔细观察液滴形成的全过程，就不难发现，由于形成的细长的液柱在力学上是不稳定的，一部分半径缩小，另一部分半径扩大，最后形成液滴落下。因此真正落入容器的仅是在管口形成的液滴的一部分，一般认为，多至液滴重量的 40% 仍与管尖相连，当与下落部分分离后，它便又缩回去，成为第二滴液滴的一部分。因此落下的液滴的实际重量 W' 要比计算值小得多。对于这种情况，哈金斯（Harkins）和布朗（Brown）引进校正系数 f。他们用毛细管上升法测定了水和苯的表面张力，同时用不同半径的毛细管测定水和苯的滴重，计算出 f 的值，具体计算可查阅文献[5,6]。

1.4.4 最大泡压法[7,8]

最大泡压法是测量液体表面张力的一种常用方法，此法的装置如图 1.13。将一根毛细管插入被测液体中，从中缓缓吹入惰性气体。当管径较细时，可假

定所生成的气泡都是球面的一部分。随着毛细管内外压差的逐渐增大，毛细管口的气泡慢慢长大。当气泡形状恰好为半球时，气泡的半径最小，即正好等于毛细管半径。而泡内的压力达到最大值。该值可以由 U 形管压力计的压力差 h 测得。所以根据泡内的最大压力 $\Delta P_{\max}$ 和毛细管内圆半径 r，就可计算表面张力

$$\Delta P_{\max}=\rho g h=\frac{2\gamma}{r} \tag{1.42}$$

式中，ρ 是 U 形管压力计内的液体的密度。

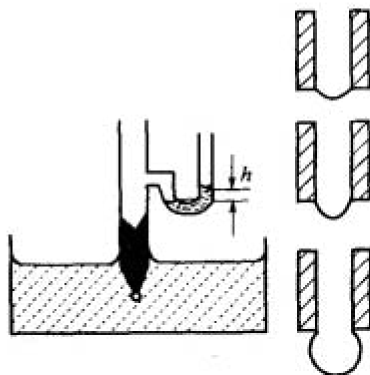


图 1.13 最大泡压法的示意

根据以上所述，要求被测液体能很好地润湿毛细管，保证气泡在毛细管的内缘形成。

本方法与接触角无关。而且装置简单，测定迅速。毛细管端的气泡应控制在每秒一个为适宜。这个方法还可用于测量不易接近的或需要远距离操作的液体的表面张力。如熔融的金属、高温炉中的料液等。

但是此法所测的是新生的气/液界面，所以不能研究液体的表面张力随时间的变化。例如溶液表面张力，由于溶质在表面的吸附与时间有关，因此溶液的表面张力也随时间而异。

1.4.5 吊片法

该方法是 Wilhelmy 于 1863 年提出来的，是一种不需校正的比较简便的方法。将一方形薄片，例如显微镜盖玻片、铂片、云母片、滤纸片等，使其部分浸入液体中，薄片用细丝挂在天平的一端。有两种测定方法。

一种方法是和挂环法一样，使薄片恰好与被测液面相接触，然后测定薄片与液面拉脱时的最大拉力。可用式 (1.43) 计算表面张力。

$$\Delta W=W_{总}-W_{片}=2l\gamma \text{ 或 } \gamma=\frac{\Delta W}{2l} \tag{1.43}$$

另一种测定方法称为静态法，如图 1.14。先调节好天平砝码与薄片的平衡，然后将液面逐渐升高，当液面恰好与挂着的薄片相接触时，为使天平平衡所增加的砝码重量，就等于作用在薄片与液体接触的周界上的液体的表面张力，所以同样可以用式 (1.43) 计算。

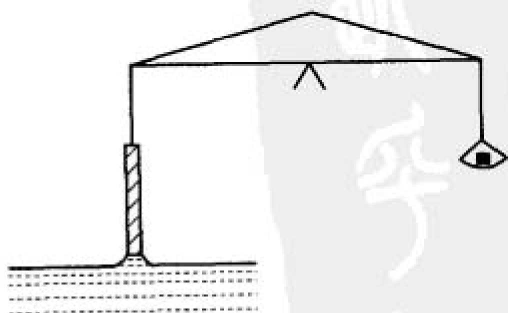


图 1.14 吊片法示意

该法的准确度可达 0.1%，且无须

校正。但挂片法要求被测液体能很好地润湿薄片。即液体与薄片的接触角为零。通常为了使液体能很好地润湿薄片，玻璃片用毛玻璃片、铂片涂上铂黑等。

1.5 影响表面张力的因素

表面张力的产生，是因为表面层的分子受到指向液体内部的净吸引力。因此凡是影响该力大小的因素都会影响表面张力大小。

1.5.1 物质的本性

不同的物质其分子之间的引力大小不同，所以物质的本性决定了表面张力的大小。非极性分子物质正已烷的表面张力仅为 18.4mN/m。现在知道的最低的液体表面张力值是 1K 时液氦的表面张力，为 0.37mN/m；最高值是铁在它的熔点时的表面张力，为 1880mN/m。不同类型的液体的表面张力值的大致范围见表 1.2。

表 1.2 不同类型的液体的表面张力值的大致范围

液体的种类	$\gamma/(mN/m)$	液体的种类	$\gamma/(mN/m)$
水	72.8	洗涤水溶液	24～40
碳氟化合物	8～15	熔融玻璃	200～400
碳氢化合物	18～30	熔融金属	350～1880
极性有机物	22～50		

1.5.2 温度

实验结果表明，许多纯液体的表面张力都是随温度的升高而下降。当温度上升到接近临界温度 t_c 时，气/液界面逐渐消失，表面张力趋于零。

表面张力随温度升高而下降的变化规律，可以这样来解释。前面已经指出表面张力产生的原因有两个：一是物质分子之间都存在相互的吸引力；二是表面层相邻两相的密度差。这两种因素都与温度有关。温度升高使分子之间的引力减弱，同时使相邻两相的密度差减小，因而表面张力降低。液体表面张力与温度的关系的研究，虽已有一个世纪之久，但至今没有满意的理论公式。只有一些经验方程。在一定的范围内可与实验结果相符，也可以用内差法处理实验数据得到满意的结果。最简单的经验公式是

$$\gamma=\gamma_0(1-bT) \tag{1.44}$$

式中，T 为绝对温度；γ_0 和 b 为随体系而变化的经验常数。

由于在液体临界温度时气/液界面已不存在，这时表面张力应该为零，所以 γ 与 T 的关系可用对比温度来表示。

$$\gamma=\gamma_0(1-T/T_c) \tag{1.45}$$

式中，T_c 为液体的临界温度。

此外格根亥姆（Guggenheim）根据实验结果总结出如下经验公式

$$\gamma=\gamma_0(1-T/T_c)^n \tag{1.46}$$

对有机液体，n 为 11/9；对液态金属，n 接近于 1。

总之温度对液体或溶液的表面张力的影响是不可忽视的，因此在测定液体或溶液的表面张力时，体系须在良好的恒温条件下。

1.5.3 压力

压力的变化对表面张力的影响，其实验研究不易进行。一般来说，增加压力必须引入第二组分，否则不能维持体系的相组成，气/液界面将消失。第二组分在液体中的吸附、溶解等会使问题更加复杂。所测表面张力的变化包括了溶解、吸附、压力等因素的综合影响，因此难以定量地讨论压力对表面张力的影响。

参 考 文 献

1 Harkins W D, Jordan H F. J Am Chem Soc, 1930, 52: 1751

2 Prigogine I, Saraga L J. J Phys Chem, 1952, 49: 309

3 Tornberg E. J Colloid Interface Sci, 1977, 60: 50

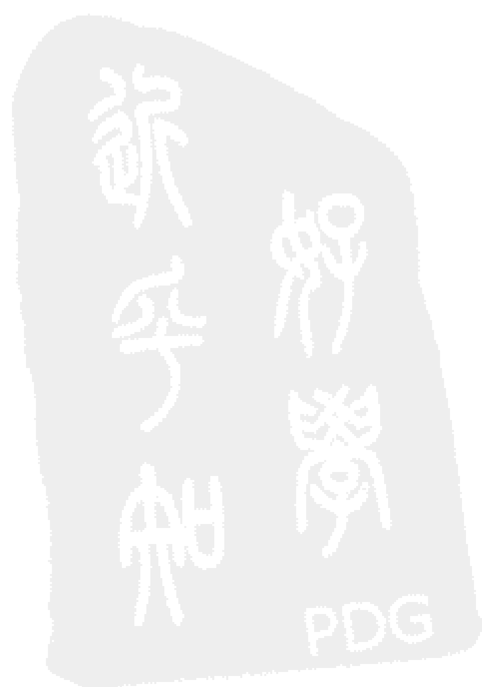
4 Smoder L A. Thesis University of Utrecht. Rec Trav Chim, 1961, 80: 635

5 Lando J L, Okley H T. J Colliod Interface Sci, 1967, 25: 526

6 朱步瑶，赵国玺. 化学通报，1981，6：341

7 Sugden S. J Chem Soc, 1922, 121: 858

8 Sugden S. J Chem Soc, 1924, 125: 27



第2章　溶液表面性质

2.1　溶液的表面张力

对于只有一种物质分子的纯液体，如果指定了温度、压力，其表面张力就是一个定值。对溶液则不同，一般来说，溶质的加入会改变溶液的表面张力，其变化的情况随溶液的组成不同而不同。溶液的表面张力随浓度变化的情况分为三种类型，如图 2.1 所示 。

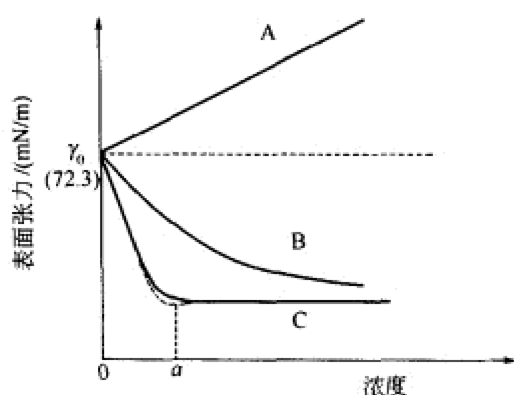


图 2.1　水溶液浓度与表面张力的关系

第一类，溶液的表面张力随溶液浓度的增加而略有升高，如曲线 A，无机盐及多羟基有机物如甘蔗糖、甘露醇的溶液属于这一类。第二类，溶液的表面张力随溶液浓度的增加而逐渐降低，见曲线 B，这类溶液如低碳醇、羧酸等的溶液。第三类 ，溶液的表面张力随溶液浓度的增加先是急剧下降，到达一定浓度后，溶液的表面张力就不再变化了，见曲线 C，如硬脂酸钠、十二烷基苯磺酸钠的溶液。这些在很低浓度时就能显著地降低溶剂表面张力的物质，通常称之为表面活性物质，或表面活性剂。表面活性是对某种溶剂而言的。由于水是最常用、最重要的溶剂，所以，通常所说的表面活性都是对水而言的。

具有C型表面张力-浓度曲线的体系，主要是极性双亲有机化合物（包括离子型化合物）的水溶液。这类溶质在很低浓度时就能显著降低水的表面张力，改变多种界面性质，从而影响铺展、润湿、乳化、起泡、分散、浮选、黏附等物理化学过程而具有重要的实际意义。这类溶液的表面张力随浓度的变化情况常常用 γ-lg$c$ 曲线（图 2.2）的形式来表示，其变化规律，通常是低浓度时表面张力随 lg$c$ 缓慢下降；浓度变大，γ 随 lg$c$ 下降速度变大；浓度大到一定程度时 γ-lg$c$ 曲线成一直线关系，然后经过一转折点，表面张力几乎恒定不再变化。这就是溶液中的溶质形成胶束的结果，转折点时的浓度叫做临界胶束浓度（cmc），它是表征活性剂特性的重要参数。当表面活性剂的纯度不好时，

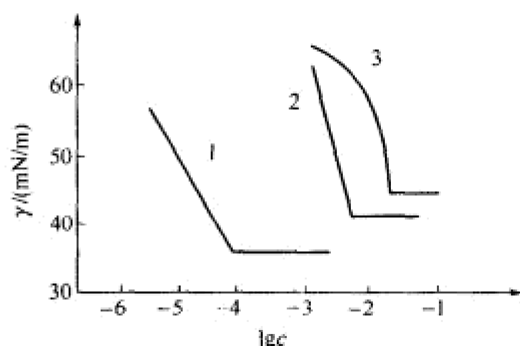


图 2.2　表面活性剂溶液的 γ-lg c 曲线

1—$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$；2—$C_{12}H_{25}SO_4Na$；3—$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$

曲线在 cmc 附近有时会出现最低点，如图 2.1 曲线 C 的 a 点。

溶液的表面张力与浓度的关系比较复杂，定量的讨论比较困难。尽管如此，人们在长期的研究中还是得到了一些描述溶液浓度和表面张力关系的经验公式。其中，最常用的是希施柯夫斯基（Szyszkowski）公式[1]，即

$$\frac{\gamma_0-\gamma}{\gamma_0}=b\ln\left(\frac{c}{a}+1\right) \tag{2.1}$$

式中，γ_0 是纯溶剂的表面张力；b 和 a 是与表面活性物质性质有关的常数，同系物的 b 值相同，a 值随碳链长度改变。

式（2.1）是一个经验公式，适用于 cmc 以下的 γ-lg$c$ 曲线。

在 $\frac{c}{a}\ll 1$ 时，式（2.1）变为

$$\gamma=\gamma_0-\frac{\gamma_0 b}{a}c \tag{2.2}$$

此时表面张力随浓度直线下降，斜率为 $-\frac{\gamma_0 b}{a}$。

在 $\frac{c}{a}\gg 1$ 时，则可写作

$$\gamma=\gamma_0(1+b\ln a)-\gamma_0 b\ln c \tag{2.3}$$

这时表面张力随浓度的对数线性下降，与图 2.2 所示曲线形式相符。

2.2　溶液表面的吸附

2.2.1　溶液表面过剩量的定义

在应用热力学的方法得到有关吸附量的定量关系之前，必须首先确定所研究的体系。与第 1 章讨论纯液体表面性质时情况相似，可以把表面（相界面）作为研究的对象。

溶液的相界面，或称为Gibbs表面，是在气-液（α-β）两相的过渡区内划定的一个无质量、无厚度的理想几何平面。它把实际体系划分为α相和β相，并假定分别是均匀的。对于溶液，Gibbs规定按照下列条件划定相界面σ的位置

$$n_1^\sigma = n_1 - (c_1^\alpha V^\alpha + c_1^\beta V^\beta) = 0 \qquad (2.4)$$

式中，n_1 和 n_1^σ 分别为溶剂1在整个两相体系中的总物质的量和在表面上的物质的量；V^α 和 V^β 为按Gibbs表面分割成的α相和β相的体积；c_1^α 和 c_1^β 则分别为溶剂在两相中的物质的量浓度。

相应地，溶质 i 在Gibbs表面上的物质的量 n_i^σ 应为

$$n_i^\sigma = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \qquad (2.5)$$

将单位面积Gibbs表面上，第 i 组分的量叫做它的表面过剩，用 $\Gamma_i^{(1)}$ 表示，则

$$\Gamma_i^{(1)} = n_i^\sigma / A \qquad (2.6)$$

式中，A 为表面面积。

显然式（2.4）规定溶剂的表面过剩量为零。

溶液表面“过剩量”的概念，还可以通过图解来加以说明，如图2.3所示。

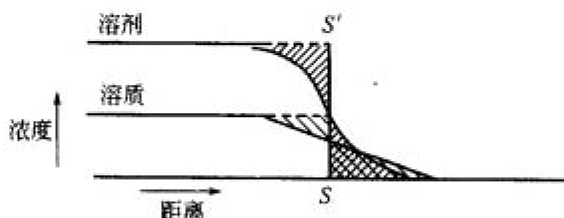


图2.3 溶液表面“过剩量”示意

图2.3示出了气-液界面的过渡区域组分浓度的变化，如果在过渡区域中选取 SS' 平面作为Gibbs平面，SS' 平面两侧画实线的斜影区的面积相等，表明溶剂表面过剩量等于零。而画虚线的斜影区的面积两边是不相等，它们的差值表示相对于溶剂的过剩量等于零时，溶质的表面过剩量。这就是用于溶液表面吸附中计算溶质的表面浓度的Gibbs规定。

2.2.2 Gibbs吸附公式

由Gibbs表面的热力学公式

$$U^\sigma = H^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum \mu_i n_i^\sigma$$

$$F^\sigma = G^\sigma = \gamma \mathrm{d}A + \sum \mu_i n_i^\sigma$$

取其全微分

$$\mathrm{d}U^\sigma = T\mathrm{d}S^\sigma + S^\sigma \mathrm{d}T + \gamma \mathrm{d}A + A\mathrm{d}\gamma + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i^\sigma + \sum n_i^\sigma \mathrm{d}\mu_i \qquad (2.7)$$

$$dU^s = dH^s = TdS^s + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^s \tag{2.8}$$

以式（2.7）减去式（2.8）得

$$S^s dT + A d\gamma + \sum n_i^s d\mu_i = 0 \tag{2.9}$$

若为单位面积 $d\gamma = -S^s dT - \sum n_i^s d\mu_i$

为了简化起见，讨论常见的只有一种界面的二组分体系，并假定过程是恒温条件下进行的，则式（2.9）变为：$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$

一般下标 1 指溶剂，2 指溶质；Γ_1 和 Γ_2 为溶剂和溶质的表面过剩量。也就是 Gibbs 吸附量简称吸附量。通常选择 $\Gamma_1 = 0$ 作为 Gibbs 表面

即有
$$\Gamma_2 = -\left(\frac{d\gamma}{d\mu_2}\right)_T \tag{2.10}$$

化学位和溶液组成的关系是 $\mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln a_2$，$a_2$ 是溶质的活度。

$$d\mu_2 = \frac{1}{a_2} da_2 \tag{2.11}$$

将式（2.11）代入式（2.10）得 $\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \times \frac{d\gamma}{da}$ （2.12）

这就是胶体化学中重要的理论公式——Gibbs 公式。它描述了吸附量、表面张力、溶液的体相浓度三者之间的定量关系。其应用并不限于溶液表面。该公式可用于一切界面。当然，用于不同的界面时表面张力、表面过剩量和体相浓度必须是相应体系和界面的该量的值，切不可混淆。

根据 Gibbs 吸附公式的规定，在恒温恒压下，物质在气-液界面上的吸附作用，可用式（2.13）来表示

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right)_T = -\frac{a_2}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2}\right)_T \tag{2.13}$$

通常几何分界面都是按溶剂的 $\Gamma_1 = 0$ 的惯例来选定的，所以 Γ_2 就是表示 $\Gamma_2^{(1)}$，即在溶剂表面过剩量为零的几何分界面上的溶质表面过剩量。

一般情况下，若溶液中溶质浓度为 c，它的活度系数为 f，则

$$d\mu_2 = RT\frac{da_2}{a_2} = RT\ln fc \tag{2.14}$$

对于稀溶液，活度系数接近于 1，因此可得

$$\Gamma_2 = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c}\right)_T = \frac{1}{2.303RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T \tag{2.15}$$

通常从实验测得表面张力-浓度曲线，求出一定浓度下的 $\frac{d\gamma}{dc}$ 值，并由此计算 Γ 值，其常用单位是 mol/cm^2。

从以上推导过程中不难看出，Gibbs 规定表面过剩量或吸附量方法是很巧

妙的。Gibbs 的方法的关键在于选取 Gibbs 平面的位置使 $\Gamma_1 = 0$，从而使溶质表面过剩量有明确的物理意义。

Gibbs 公式的热力学推导是很严格的，它的正确性还需要得到实验的验证。许多化学家尝试多种方法通过实验验证 Gibbs 公式。其中著名的是 Gibbs 公式发表 50 年后，McBain 和他的学生们所做的工作[2-3]。他们设计了一种很巧妙的仪器，用一快速移动的刀片正好刮过溶液表面，将刮下的表面层液体收集在刀片所附带的一个储桶中，根据被刮下的液体的重量 W 和浓度 c 以及溶液体相浓度 c_0 和刮下的面积 A，用式（2.16）计算表面过剩量。

$$\Gamma_2 = \frac{(c - c_0)W}{A(1+c)} \tag{2.16}$$

McBain 等的实验结果不但证明了溶液表面有吸附，而且表面非活性物质在表面上发生负吸附。考虑到实验上的困难，其实验值和 Gibbs 公式的计算值相符合的程度还是令人满意的。

Gibbs 吸附公式的物理意义是，若溶质能够使溶剂表面张力降低 $\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c} < 0$，则 $\Gamma_2 > 0$，表示表面层的溶质浓度大于体相溶液中的浓度，溶质在溶液的表面层中被正吸附。如果溶质能使溶剂表面张力增加，即 $\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c} > 0$，则 $\Gamma_2 < 0$，表示被负吸附，即表面层溶质的浓度低于溶液内部的浓度。

2.2.3 溶液表面吸附层的结构

对于表面活性物质的水溶液，应用 Gibbs 吸附公式从 γ-c 曲线算出相应的 Γ 值后，可以绘出 Γ-c 曲线，其形状如图 2.4 所示。

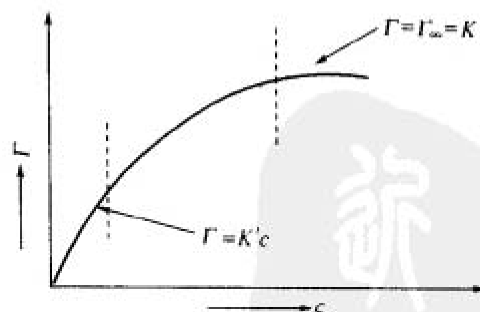


图 2.4　吸附量随浓度的变化曲线

从图 2.4 中可以看出，吸附量随浓度的变化在不同浓度的范围内其变化规律是不同的。

① 当浓度很低时，因 $c \ll a$ 所以在 $a+c$ 中，c 可以忽略。

$$\Gamma = \frac{Kc}{a+c} = \frac{Kc}{a} = K'c \tag{2.17}$$

即吸附量与浓度成正比关系，比例常数 $K' = \frac{b\gamma_0}{RT}$。其中包括体系的公用常数 b 和同系物的特性常数 a。由此可以推断，同一浓度下不同系列的化合物或同系物中各个不同化合物的吸附量是不同的。

② 当溶液的浓度适中时，吸附量 Γ 随浓度 c 的增加而上升，但不成正比

例关系，曲线的斜率是不断变化的。

③ 当浓度较大时，因 $c \gg a$，在 $a+c$ 中 a 可以忽略。

$$\Gamma = \frac{b\gamma_0}{RT} \times \frac{c}{a+c} = \frac{b\gamma_0}{RT} = \Gamma_\infty \tag{2.18}$$

此时吸附量 Γ 变为一恒定值，不再随浓度的增加而增大。表明溶质在溶液表面的吸附已达饱和。此时的吸附量 Γ_∞ 叫做饱和吸附量。

由 $\Gamma_\infty = \frac{b\gamma_0}{RT}$，可知 Γ_∞ 只与同系物的公用常数 b 有关，而与同系物中各个不同化合物的特性常数 a 无关。因此，同系物中各个不同化合物（例如烃连长度不同的直链脂肪酸）的吸附量是相同的。这一推断已经为实验结果所证实。既然同系物分子的烃链长度不同，而饱和吸附量相同，可以想见，这些表面活性物质的分子，一定是整齐地定向排列在溶液的表面上，形成一紧密单分子层。分子极性基指向水中，而非极性基指向空气。这样一方面可使表面活性剂分子稳定地存在表面上，另一方面也降低了两界面处的表面自由能。

因为饱和吸附时，表面层几乎完全被溶质分子所占据。同系物中的不同化合物的区别，只在烃链长度不同，而分子截面积是相同的。所以它们的饱和吸附量必然相同。

吸附量 Γ 的定义，是表面层溶质分子的过剩量。但达到饱和吸附时，溶液相的浓度与表面浓度相比很小，可以忽略不计。因此可以把饱和吸附量 Γ_∞ 近似的看作单位面积的表面层溶质分子的物质的量。据此，我们可以由饱和吸附量 Γ_∞ 的值，计算出吸附达饱和时每个吸附分子所占的面积即分子截面积 A

$$A = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}$$

计算结果，一般情况下比其他方法取得的值较大。这是因为表面层不可能完全是溶质分子，必然还有少量的溶剂分子。

2.3 液体与固体的界面

2.3.1 液体在固体表面的润湿作用

在日常生活和生产实际中，人们会经常遇到许多液体对固体的润湿现象，例如，施在植物上的农药的药液要能很好地附着在枝叶上并铺展，以期发挥最大的药效；在固体表面上涂上油漆或涂料时，要求它们能在固体表面上能展成薄层且牢固地附着。另外如润湿、矿物的浮选、印染、粘接、防水材料等，液体对固体表面的润湿性能都起着极其重要的作用。因此润湿现象及润湿规律的研究具有重要的实际意义。

（1）润湿

某种液体滴在固体表面上附着并展开，习惯上就叫做该固体能被该液体润湿。例如将手在水中浸过之后，手面上就沾有一层水，说手湿了。水在荷叶上呈水珠状，荷叶稍微倾斜，水珠就会在重力的作用下从叶面滚落下来。这是人们熟悉的关于润湿与不润湿的例子。但这些说法都是不严格的。在科学地讨论润湿之前，给润湿下一个定义是很必要的。从宏观上说，润湿是一种流体从固体表面上置换另一种流体的过程；从微观的角度来说，润湿固体的流体将固体表面的流体置换以后，自身与固体表面的分子达到分子水平的接触。它们之间无被置换的流体分子。最常见的一种润湿现象是一种流体从固体表面置换空气，如水置换玻璃表面上的空气分子后，自身在玻璃表面展成一层水的薄膜。

从热力学的角度来看，当液体润湿固体时，体系表面自由能降低越多，液体对固体润湿的程度越高。假设某液体与气体接触的面积是 $1cm^2$，该液体恰好能铺展在 $1cm^2$ 的固体表面上，铺展前体系的表面自由能为 $\gamma_{g/l}+\gamma_{g/s}$，铺展以后体系表面自由能为 $\gamma_{s/l}$。

因此在很恒温恒压条件下，液体在固体表面铺展过程中体系的自由能变化为

$$-\Delta G=\gamma_{g/l}+\gamma_{g/s}-\gamma_{s/l} \tag{2.19}$$

因固体的表面张力 $\gamma_{g/s}$ 和 $\gamma_{s/l}$ 目前还没有合适的实验方法来测定，因此定量地运用上面的判断条件是有困难的。尽管如此，应用热力学的方法解决润湿问题为人们提供了正确的思路。例如．水在石蜡表面不能展开，如果要使水在石蜡表面展开，根据式（2.19）不难看出只有增加 $\gamma_{s/l}$、降低 $\gamma_{g/l}+\gamma_{g/s}$，才能使 $\Delta G<0$。$\gamma_{s/l}$ 不易增加，而 $\gamma_{g/s}$ 和 $\gamma_{g/l}$ 则容易降低，常常在水中加入表面活性剂，表面活性剂在水-石蜡界面上的吸附会使 $\gamma_{g/l}$ 和 $\gamma_{g/s}$ 降低。

（2）接触角

从上面润湿的热力学条件的讨论中知道，目前还不能应用这些条件去定量地判断一种液体是否能润湿某一固体。科学家 Young 经过细心的研究，成功地将润湿角与润湿的热力学条件结合起来，得到了用润湿角这个量来判断润湿条件的方法。为此首先介绍接触角和 Young 方程。

将某一时刻具有一定的形状的液滴（L），置于一理想的固体平面（S）上。图 2.5 示出其剖面。图中，在固体、液滴和空气三相交界处 0 点的液体分子受三个界面张力的作用，当三个作用力达到平衡时，应满足下面的关系

$$\gamma_{g/s}=\gamma_{s/l}+\gamma_{g/l}\cos\theta \tag{2.20}$$

这就是 Young 方程式。称为润湿方程。Young 方程的应用条件是理想的固体表面。即指固体表面是各向同性的、表面组成均匀、平滑、不变形（在液

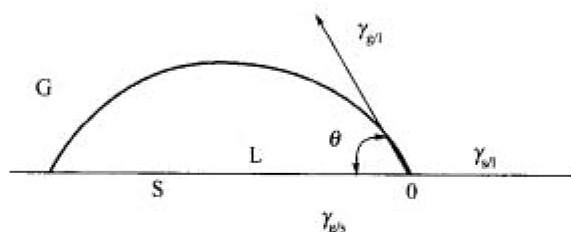


图 2.5　液滴在固体表面上的接触角

体表面张力的垂直分量的作用下）。只有在这样的固体表面上，液体才有确定的平衡接触角，Young 方程才可应用。即可得到下列润湿过程的判断条件。

接触角是个实验可测量值，有了接触角的数据，将式（2.20）代入式（2.19）即可得到下列润湿过程的判断条件。

$$-\Delta G=\gamma_{g/l}+\gamma_{g/s}-\gamma_{s/l}=\gamma_{g/l}\ (1-\cos\theta) \tag{2.21}$$

由该式得知：

① θ 角越小，自由能降低 $-\Delta G$ 越多，润湿程度越高；

② 当 $\theta=0°$ 或不存在接触角时，自由能降低 $-\Delta G$ 最大此时称液体对固体“完全润湿”在固体表面上铺展开来成一薄的液层；

③ 当 $\theta=180°$ 时，自由能降低 $-\Delta G$ 最小，其值为零。此时称液体对固体“完全不润湿”，如果液体量很少，则在固体表面上收缩成一球状液滴。

通常把 $\theta=90°$ 作为分界线，把 $\theta<90°$ 称为润湿；把 $\theta>90°$ 称为不润湿。例如水滴在干净的玻璃板上的接触角小于 90°，将干净的玻璃板进入水中然后再提出时，玻璃板表面沾满了水，而水在石蜡板上的接触角大于 90°，同样条件下却不沾水。

2.3.2　接触角的测定及其影响因素

测定接触角的方法可分为三类，即角度测量法、长度测量法和重量测量法。

(1) 角度测量法（又可分为观察测量法、斜板法和光反射法）

① 观察测量法。如图 2.6 所示的液滴和气泡的外形，可以将影像放大通过摄影，然后在照片上测量。也可以在一低倍显微镜的目镜上装以量角器直接测量。此法的优点是样品用量少、仪器简单、测量方便。缺点是切线不易作得

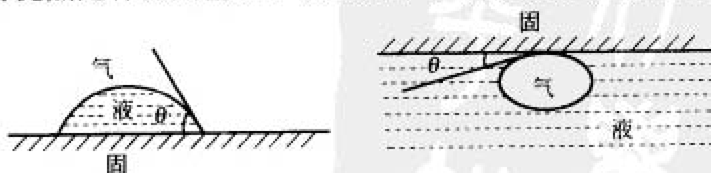


图 2.6　摄影或放大后作切线测量接触角

准确。

② 斜板法。当固体板插入液体时，在三相交界处总是存在一定角度的接触角。调节固体板延伸到三相交界处，如图 2.7（b）所示，这时液面不发生弯曲。如果夹角与接触角不相等，就会出现弯曲液面，如图 2.7（a)、图 2.7（c）的情况。此测法的优点是不必作切线，降低或升高固体板的高度，还可测得前进角和后退角；但液体的用量比较大。

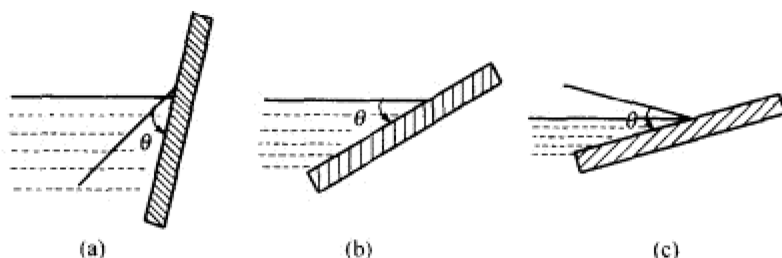


图 2.7　斜板法测定接触角的示意

③ 光反射法。如图 2.8 所示。自显微镜里发出一束光照射在三相交界上的一点 0，调整入射方向使之与液界面垂直，此时反射光会依原路返回显微镜，则入射线与固体表面法线之间的夹角即为接触角。用强的细光源照射，在竖直平面内转动入射方向，当反射光恰好沿着固体表面出射时，观察者可观察到反射光。若入射光和反射光之间的夹角为 2ϕ，根据几何关系可由下式计算接触角 $\theta=\frac{\pi}{2}-\phi$。

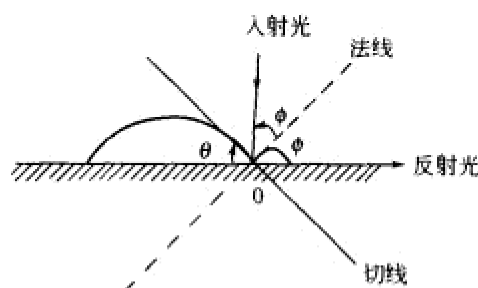


图 2.8　光反射法示意

实验的精确度在很大程度上取决于入射光束直径的大小，若光束的直径很小，则测量精度会大大提高。本法适用于测定 $\theta<90°$ 的情况。

(2) 长度测量法

将一个小的液滴放在准备好的固体表面上，如图 2.9 所示，如果液滴很小，重力作用引起液滴的形变可以忽略，这时液滴可以看作是球形。用读数显微镜测量液滴的高度 h 和液滴的宽度 $2r$，可按式（2.22）或式（2.23）计算接触角。

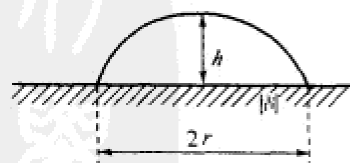


图 2.9　长度测量法示意

$$\sin\theta=\frac{2hr}{h^2+r^2} \tag{2.22}$$

或

$$\tan\frac{\theta}{2}=\frac{h}{r} \tag{2.23}$$

注：设 R 为液滴半径，因为 $R^2=r^2+(R-h)^2$，所以 $R=\frac{r^2+h^2}{2h}$ 而 $\sin\theta=\frac{r}{R}$，因此 $\sin\theta=\frac{2hr}{h^2+r^2}$。

增加固体表面上液体的量，直到液体的高度不再增加为止。这时液滴的最大高度 h_m 与接触角有如下的关系。

$$\cos\theta=1-\frac{\rho g h_m^2}{2\gamma_{g/l}} \tag{2.24}$$

（3）重量测量法

如图 1.14 所示，将被测固体做成挂片，测定时先调整好与薄片相平衡的砝码的质量，然后将液面逐渐升高，当液面恰好与薄片接触时，所增加的砝码的质量就等于作用在薄片周界上的表面张力。由于接触角不等于零，可根据式（2.25）计算接触角

$$\Delta mgh=2l\gamma\cos\theta \tag{2.25}$$

表面张力可用另外的方法测定。

（4）粉末材料接触角的测定

上面讨论的测定接触角的方法都是对平面固体而言，如果固体是粉末时，其测定要比平面固体表面接触角的测定困难得多，因而至今无理想的测定方法。目前常用的测定方法有静态法和动态法，下面分别讨论之。

① 静态法[4,5]。巴特尔（Bartell）提出了这样一种方法：将粉末状固体压制成多孔的塞子。可以把塞子看成为一束平均半径为 R 的毛细管。根据 Laplace 公式

$$\Delta P=\frac{2\gamma}{R\cos\theta} \tag{2.26}$$

式（2.26）表明，要将不润湿固体粉末的液体压入毛细管束中，或者相反把润湿固体粉末的液体压出毛细管束，必须对液体施加一定的压力，这个压力就是附加压力 ΔP。ΔP 是可以用实验来测定的。

因此用一种能完全润湿固体粉末的液体或者接触角为已知的液体分别做同样的实验，在用对固体完全润湿的液体时 Laplace 公式为

$$\Delta P'=\frac{2\gamma'}{R}\cos\theta' \tag{2.27}$$

通过这两个方程可求得粉体的接触角

$$\cos\theta = \frac{\Delta P}{\Delta P'} \times \frac{\gamma'}{\gamma} \cos\theta' \tag{2.28}$$

例如测定某活性炭与水的接触角。先把活性炭粉压成一多孔塞，然后将苯压入多孔塞的毛细管中，测得所须施加的压力 $\Delta P' = 6.2 \times 10^4 \text{kg/m}^2$。同样的方法，将水压入多孔塞的毛细管中所需施加的压力 $\Delta P = 12 \times 10^4 \text{kg/m}^2$。由于苯对活性炭完全润湿，又知 $\gamma_{苯} = 28.3\text{mN/m}$，$\gamma_{水} = 72.1\text{mN/m}$。将这些数据代入方程式（2.28）中，则得

$$\cos\theta = \frac{12 \times 10^4}{6.2 \times 10^4} \times \frac{28.3 \times 10^{-3}}{72.1 \times 10^{-3}} = 0.759，则\ \theta = 40°35'$$

这就是活性炭与水的接触角。

如果固体是透明的，可用“毛细升高法”对弯液面照相，也可把一液滴放到固体平板上，将影像放大后直接用角度计测量。如果接触角很小，有时设法使液滴反映到固体表面上，所测角度为接触角的两倍。

② 动态法[6]。此法是通过测量液体渗入毛细孔的速度来计算液体在固体粉末上的接触角的。当液体渗入一半径为 R 的毛细管时，其渗入深度与时间的关系可用 Washburn 方程[7]表示

$$l^2 = \frac{\gamma R t \cos\theta}{2\eta} \tag{2.29}$$

式中，l 是在时间 t 内液体渗入毛细管的深度；γ 是液体的表面张力；η 是液体的黏度；θ 是前进角。

对于填充在玻璃容器的粉末体系，可设想其为一组平均半径为 $\overline{R}$ 的毛细管所组成，因此，式（2.29）可写为

$$l^2 = \frac{(c\overline{R})\gamma t \cos\theta}{2\eta} \tag{2.30}$$

式中，c 是毛细孔在粉末中无规定向的校正因子。

对同一粉末体系，在同样的填充条件下，$c\overline{R}$ 近似为一常数，其值可选择已知 $\theta=0$ 的液体通过实验求出。实验装置见图 2.10，测定不同时间液体渗入粉末塞中的高度。根据式（2.30），用 l^2 对 t 作图应得一直线，由直线得斜率即可求出液体在粉末上的接触角。

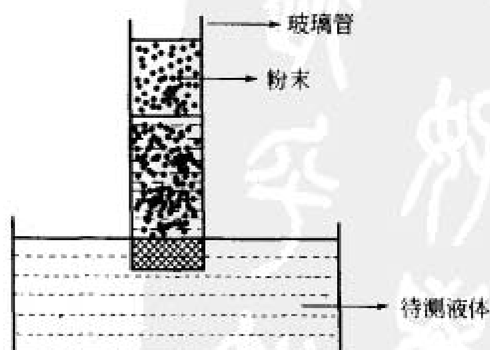


图 2.10 动态法测接触角的装置

参 考 文 献

1 Szyszkoeski B Z. Phys Chem, 1908, 64: 385.
2 Mcbain J W, Humphrevs C W, J Phys Chem, 1932, 36: 300
3 Mcbain J W, Swain R C. Proc Roy Soc (London), 1936, A154: 608
4 Barttel F E, Osterhof H J. Ind Eng Chem, 1927, 19: 1277
5 Barttel F E, Jennings H Y. J Phys Chem, 1934, 38: 495
6 Bruil H G, J Van Aartsen. J Colloid Polymer Sci, 1974, 252: 32
7 Washburm E W. Phys Rev , 1921, 1: 273



第3章　胶体分散体系的物理化学性质

3.1　溶胶的动力学性质

3.1.1　布朗运动[1]

1927年，植物学家布朗在显微镜下观察悬浮在水中的花粉时，发现花粉粒子在水中不停地作无规则的运动。不但可以作平动，而且还能转动。最初认为这种运动是生命运动的象征，可不久便发现，所有足够小的粒子，都会发生这种运动。而且粒子运动的速度与体系的温度成正比而与粒子的化学组成无关。对于每一个粒子，每隔一段时间记录下它的位置，则可得到图3.1所示的非常不规则的运动轨迹。后来人们把这种运动叫做布朗运动。

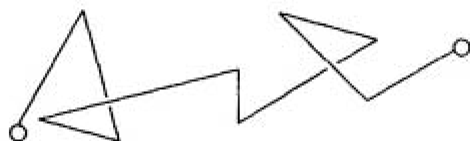


图3.1　布朗运动示意

布朗运动产生的原因是固体粒子处在液体分子的包围之中，而液体分子一直处在不停的、无规则的热运动状态，固体周围的液体分子不停地撞击固体粒子。如果粒子较小，那么在一瞬间，粒子受到周围液体分子对它撞击的次数较少，各个方向所受的力不能互相抵消，所以粒子不断地从不同方向得到不同的撞击力，这一撞击力足以推动质量不大的固体粒子，一刻不停地做无规则运动。当粒子较大时，它每一时刻都会受到上百万次、上千万次的周围液体分子从不同方向来的撞击，不同方向来的撞击力大体上互相抵消，另因粒子的质量较大，其运动极不明显或者根本不动，所以大粒子没有布朗运动。如果粒子的大小处在胶体分散的范围内，粒子所受的撞击次数较少，因而受力的不平衡的可能性较大。所以胶体粒子的布朗运动显著。

布朗运动与分子的热运动并没有本质上的区别，也可以说布朗运动就是远较分子大的粒子所具有的热运动。布朗运动的速度取决于粒子的大小、温度、介质的黏度。

在显微镜下观察胶体粒子的布朗运动，粒子运动的轨迹成无规则的折线。所以不同的时刻粒子位移和方向都是不同的，在x，y，z三个方向上都有位移，而且在每个方向上的机会都是均等的。粒子热运动的平均位移X定义为

$$X=\left[\frac{(X_1^2+X_2^2+X_3^2+\Lambda+X_n^2)}{n}\right]^{1/2} \tag{3.1}$$

即在测量时间内，粒子运动路径在某一轴向投影的均方根。n 为移动的次数。

Einstein 从理论上导出了半径为 r 的球形粒子的平均位移 X 和扩散系数的方程。

$$X=\left(\frac{RTt}{3\pi N_A\eta r}\right)^{1/2}=\left(\frac{\kappa Tt}{3\pi\eta r}\right)^{1/2} \tag{3.2}$$

$$D=\frac{RT}{N_A}\times\frac{1}{6\pi\eta r}=\frac{\kappa T}{6\pi\eta r} \tag{3.3}$$

式中，R 为气体常数；N_A 为 Avogadro 常数；T 为热力学温度；κ 为 Boltzmann 常数；t 为位移时间；η 为介质的黏度。

由式（3.2）和式（3.3）可得 X 与 D 的关系

$$X^2=\frac{\kappa T}{6\pi\eta r}2t=2Dt \text{ 或 } X=(2Dt)^{1/2} \tag{3.4}$$

式（3.4）即为 Einstein 布朗运动公式。此时表明平均位移与 $D^{1/2}$ 和 $t^{1/2}$ 成正比，表明布朗运动与扩散运动的联系，即扩散运动是布朗运动的宏观表现，而布朗运动是扩散运动的微观基础。

下面进一步讨论粒子扩散系数的物理意义。若粒子为球形，由于周围液体分子碰撞粒子，在 x 方向上受到的净的作用力为 F，若粒子的质量为 m，则

$$F=m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}+fv \tag{3.5}$$

式中，f 为阻力系数；v 为粒子移动的速度。

根据 Stokes 定律知道球形粒子的阻力系数 f 的定量公式

$$f=6\pi\eta r \tag{3.6}$$

式中，r 为粒子半径；η 为介质的黏度。

若只考虑在 X 方向上的位移，则

$$F=\frac{m\mathrm{d}x^2}{\mathrm{d}t^2}+6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{3.7}$$

3.1.2 力场中的沉降作用和沉降分析原理

若分散相密度大于分散介质的密度，在重力场中分散相质点将沉降。若分散相密度小于分散介质密度，则分散相质点将上浮。随着沉降过程的进行，在容器不同高度的地方会产生分散相质点的浓度梯度，扩散作用又会向质点相浓度小的方向运动。沉降与扩散是两个相互矛盾的过程，前者是分散相质点在介质中浓集，后者则使是质点在介质中趋于均匀分布。在实际体系中，沉降与扩散到底哪种作用占主导地位取决于质点的大小和力场的强弱。粗大的质点或力

场很强时沉降占主导地位；小的质点和弱力场时扩散占主导作用；介于两者之间时则可以形成沉降与扩散的平衡。

在重力场中，质点匀速运动的条件是重力与质点在介质中运动所受的阻力相等。对于半径为 r 的球形质点，其受到的阻力 F 可由 Stokes 定律求出

$$F=6\pi\eta ru \tag{3.8}$$

式中，u 为质点沉降的线速度。

考虑到浮力的校正，沉降速度可表示为

$$u=\frac{mg}{6\pi\eta r}\times\frac{\rho-\rho_0}{\rho} \tag{3.9}$$

式中，m 为质点的质量；g 为重力加速度；ρ 和 ρ_0 分别为分散相质点和分散介质的密度。

由于粗分散体系中分散相质点较大，不能进行布朗运动，这些质点会较快地沉降。分散相质点越大，沉降越快。因而沉降过程，可将多分散的悬浮的分散相质点以其大小分为多级，并确定各个级份的组成。这就是所说的多分散的分散体系的沉降分析。在质点的运动处于平衡态时，沉降速度 $u=\frac{H}{t}$。H 是沉降高度，t 是沉降时间。

半径为 r 的球形粒子的质量

$$m=V\rho=\frac{4}{3}\pi r^2\rho \tag{3.10}$$

式中，V 为粒子的体积。

因此，
$$u=\frac{H}{t}=\frac{4}{3}\times\frac{\pi r^2\rho g}{6\pi\eta r}\times\frac{\rho-\rho_0}{\rho}=\frac{2}{9}\times\frac{r^2g(\rho-\rho_0)}{\eta} \tag{3.11}$$

因而，粒子的半径
$$r=\left[\frac{9\eta H}{2tg(\rho-\rho_0)}\right]^{1/2}$$

设上式中的$\left[\frac{9\eta}{2g(\rho-\rho_0)}\right]^{1/2}=K$，$K$ 称为沉降常数，

那么
$$r=K\left(\frac{H}{t}\right)^{1/2} \tag{3.12}$$

式（3.8）和式（3.11）成立的条件是：球形的刚性粒子；运动速度不太大；粒子间无相互作用；与粒子相比分散介质可看作无限大。因此可用上式进行分析的体系，通常是粒子的大小不超过 100μm 和浓度不超过 1%（质量分数）的稀悬浮体系。而且悬浮体在沉降过程中不会发生明显地聚结。

实际上悬浮体中常常含有非球形的粒子。用沉降分析法研究这种体系，用式（3.12）计算出的质点半径，是想像的用同样材料具有相同的沉降速度的球形粒子的半径，叫做等效半径。

3.1.3 离心力场中的沉降作用[2]

当分散相质点大小为纳米量级（1μm＝1000nm）时，在重力场中的沉降速度很慢。质点的扩散作用使体系具有动力学稳定性，重力场中的沉降分析方法已不再适用于这类体系。

超离心机的发明可使离心力为重力的100万倍，这就可使小粒子以较快的速度沉降。

根据离心力场中的沉降作用可计算粒子大小分布曲线。在离心力场中，分散相质点的沉降速度仍可用重力场应用的式（3.11）来处理，只是将重力加速度 g 用离心加速度 $\omega=x^2$ 来代替。ω 是离心机旋转角速度（$\omega=2\pi x_n$，n 为旋转轴每秒的转，x 是质点离开旋转轴的距离）。

在沉降过程中 x 不断改变，沉降速度也在不断变化中，所以，$u=\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$

当离心力与阻力相等时

$$\frac{m}{\rho}(\rho-\rho_0)\omega^2 x=6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{3.13}$$

式（3.13）中符号的含义与重力场中的公式符号含义相同。

对于球形质点，$m=\frac{4}{3}\pi r^2\rho$。

故式（3.13）可以变为

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{2}{9}r^2\omega^2\frac{(\rho-\rho_0)x}{\eta} \tag{3.14}$$

若在时间从0到 t 的时间间隔内，相应得知离开旋转轴的距离 x 的值由 x_1 变化到 x_2，根据此条件积分，式（3.14）得

$$\ln\frac{x_2}{x_1}=\frac{2}{9}\times\frac{r^2\omega^2(\rho-\rho_0)x}{\eta} \tag{3.15}$$

$$r=\left[\frac{9\eta}{2(\rho-\rho_0)\omega^2}\ln\frac{x_2}{x_1}\times\frac{1}{t}\right]^{1/2} \tag{3.16}$$

显然在指定的实验条件下

$\frac{9\eta}{2(\rho-\rho_0)\omega^2}\ln\frac{x_2}{x_1}\times\frac{1}{t}$为一确定的值，设其为 $K=\frac{9\eta}{2(\rho-\rho_0)\omega^2}$

则

$$r=K\left(\ln\frac{x_2}{x_1}\times\frac{1}{t}\right)^{1/2} \tag{3.17}$$

由式（3.17）可以看出，测定一定时间间隔时在离心力场中的沉降量，可作出沉降曲线。计算出相应的质点大小就可得到质点大小分布曲线。

当$\frac{x_2}{x_1}$的值接近于1时，$\ln\frac{x_2}{x_1}=\frac{2(x_2-x_1)}{x_2+x_1}$，计算结果表明，当$\frac{x_2}{x_1}<1$，式

(3.16) 用上式关系得出的质点大小误差不超过1%。因此，可将式 (3.16) 简化为

$$r=\left[\frac{9\eta(x_2-x_1)}{(\rho-\rho_0)\omega^2 t(x_2+x_1)}\right]^{1/2} \tag{3.18}$$

$$t=\frac{9\eta(x_2-x_1)}{(\rho-\rho_0)\omega^2 r^2(x_2+x_1)} \tag{3.19}$$

在重力场或离心力场中，用沉降方法可以测定的最小质点的极限值，取决于布朗运动的速度。即在一定的时间间隔内，只有质点布朗运动的位移明显小于质点在重力场或离心力场中运动的路程长度的情况下，才能用沉降分析的方法测定胶体体系中粒子的大小和分布。

质点布朗运动的位移可用 Einstein 的平均位移公式计算

$$X=\left(\frac{\kappa T t}{3\pi\eta r}\right)^{1/2} \tag{3.20}$$

在 t 时间内，半径为 r 的质点在重力场中沉降的路程 $H_{重}$ 为

$$H_{重}=\frac{2}{9}\times\frac{r^2 g t(\rho-\rho_0)}{\eta} \tag{3.21}$$

在离心力场中其沉降的路程 $H_{离}$ 为

$$H_{离}=x_2-x_1=r=\left[\frac{(\rho-\rho_0)\omega^2 r^2 t(x_2+x_1)}{9\eta}\right] \tag{3.22}$$

由于$\frac{1}{2}(x_2+x_1)\omega^2=\omega^2 x$ 是离心加速度，在离心力场中质点沉降的速度可以按式(3.23)计算。

$$u_{离}=\frac{2(\rho-\rho_0)\omega^2 r^2}{9\eta} \tag{3.23}$$

3.1.4 扩散

由于溶胶粒子处在不停的布朗运动中，因此和真溶液一样，在有浓度差存在时，溶胶粒子会从高浓度区域向低浓度区域扩散。为了研究溶胶粒子扩散的规律，考虑溶胶中的平面 $ABCD$ (图 3.2)，它的左边胶体粒子的浓度比右边

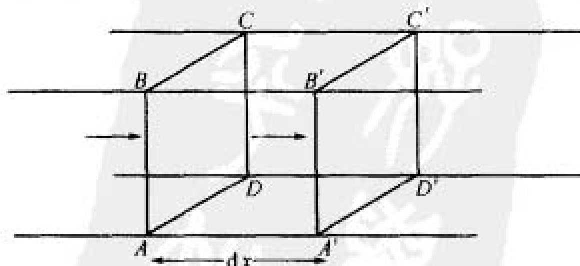


图 3.2 扩散示意

的高，若只考虑沿 x 方向扩散，并设 m 为扩散量，则通过平面 $ABCD$ 的扩散速度$\frac{dm}{dt}$与该处的浓度梯度$\frac{dc}{dx}$和平面的面积 A 成正比，即

$$\frac{dm}{dt}=-\frac{DAdc}{dx} \tag{3.24}$$

这个公式就是 Fick 第一扩散定律。式中负号表示扩散方向与浓度梯度的方向相反；D 为扩散系数。它的物理意义是：单位浓度梯度时，在单位时间内，扩散通过单位面积的质量。

Fick 第一扩散定律只适用于浓度梯度恒定的情况。实际上在扩散过程中，由于扩散的进行，浓度梯度是不断变化的。若进入平面 $ABCD$ 的扩散量为 $-DA\frac{dc}{dx}$，离开平面 $A'B'C'D'$ 的扩散量为 $-DA\left[\frac{dc}{dx}+\frac{d}{dx\left(\frac{dc}{dx}\right)}\right]dx$，在此小的体积元内，粒子数增加的速度为

$$DA\frac{dc}{dx}+DA\left[\frac{dc}{dx}+\frac{d}{dx\left(\frac{dc}{dx}\right)}\right]dx=DA\frac{d}{dx\left(\frac{dc}{dx}\right)} \tag{3.25}$$

所以浓度随时间变化为

$$\frac{dc}{dt}=DA\times\frac{d}{dx\left(\frac{dc}{dx}\right)}\times\frac{dx}{A\,dt}=D\frac{d^2c}{dx^2} \tag{3.26}$$

即得

$$\frac{dc}{dt}=D\frac{d^2c}{dx^2} \tag{3.27}$$

式（3.27）是 Fick 第二扩散定律，这是扩散的普遍公式。在这里假设 D 不随浓度而变化。实际上对大多数体系，特别是高分子溶液来讲，D 是浓度的函数，所以式（3.27）仅仅是理想公式，实际上应表示为$\frac{dc}{dt}=\frac{d}{dx\left(D\frac{dc}{dx}\right)}$

通过扩散试验，并运用 Fick 扩散定律，可求粒子的扩散系数 D；从扩散系数 D 可取得粒子的大小和形状。这就是研究扩散现象的根本目的。

3.2 溶胶的光学性质

3.2.1 丁达尔效应

在暗室中，让一束强的光线通过肉眼看来完全透明的胶体溶液。从垂直于入射光束的方向上观察，可以看到溶胶中光线通过的区域呈一浑浊发亮的光径。仔细观察还会发现光柱内微粒闪烁，这种现象称为丁达尔（Tyndall）

效应。

同样的条件下，观察纯液体或真溶液时，不会产生上述现象。因此丁达尔效应早期作为胶体溶液的主要特征。丁达尔效应的另一特点是，对于同一溶胶，在不同的方向上会观察到不同的颜色，例如氯化银溶胶，在对着光的出射方向上观察，呈浅红色，在垂直于出射光方向上观察时却呈蓝色。

由光学原理得知，当一束光线照射胶体溶液时，只有一部分光线通过，其余的部分则被吸收、散射或反射。光的吸收情况主要决定于体系的化学组成，当入射光的频率与胶粒中分子的固有频率相同时则发生光的吸收；而光的反射和散射的强弱与胶体粒子大小有关。若粒子的尺寸大于入射光的波长，则产生反射，服从反射定律，即入射角等于反射角。但由于各个粒子的反射面不一样，所以形成漫反射，呈现浑浊。相反，若粒子的尺寸小于光的波长，则发生光散射。可见光的波长大约在 400～700nm 之间，而胶体粒子大小在 1～100nm，比可见光的波长小，因此溶胶的丁达尔效应中所观察到光是散射光而不是反射光。在粗分散体系中，粒子的直径可高达 1000～5000nm，比可见光的波长大得多。因此粒子对入射光主要是发生反射作用。对粗分散体系，例如乳状液，观察到的是浑浊的乳光。

许多胶体溶液是无色的，因为它们对可见光各波段的光吸收都很微弱，并且吸收系数大致相同，如果胶体溶液对可见光中某一波长的光有较强的选择性吸收，则透过光中该波长的光将变弱。这时透射光为其补色。例如金溶胶对 500～600nm 波长的绿色光有较强的吸收而透过金溶胶的光为其补色，所以呈红色。

3.2.2 Rayleigh 散射

当一束光通过介质时，分散在介质中的粒子与照射到粒子上的光相互作用并使某些光偏离其原来的方向就说这些光被散射。与之有关的一类光学现象叫做光散射效应。产生散射的因素很多，这里只介绍 Rayleigh 散射。

3.2.2.1 光散射的基本原理[3]

(1) 电场和电荷的相互作用

光波穿过物质时，真正发生的是极高频率的电场和磁场穿过物质。因此，光波的作用是这些电场和磁场与物质中所含的原子和分子相互作用的结果。一般说来，和电场的作用相比，磁场的作用极小，可以忽略。因此，可以看一下，当电场 E 和一个假定带有电荷 q 的粒子相互作用时会产生什么结果。

将一个带有电荷 q 的粒子放在电场 E 中，它就会受到电场力 F

$$F=qE \tag{3.28}$$

如果粒子的质量为 m，力 F 将使它产生一个加速度 a，

$$F = ma$$

$$qE = ma \qquad 则\ a = \frac{q}{m}E \tag{3.29}$$

由式（3.29）可知，粒子的加速度和它的荷质比成正比。极高频率的电场，意味着粒子本身也将以极高频率振荡。

（2）电场诱导的偶极矩

因为分子是由带电部分构成的，在电场通过任一物质时就会产生偶极矩。该偶极矩等于被电场移动的有效电荷与被分离的相反电荷之间距离的乘积。

$$\mu = ql \tag{3.30}$$

式中，μ 是偶极矩；q 是偶极子所带的电荷；l 是被分离的相反电荷之间的距离。

在 SI 单位制中，μ 的单位是 C·m。

当光照射在某一粒子上时，光波中的电矢量 E 使粒子中的分子的外层电子相对于其平衡位置做强迫振动，于是在粒子上就产生了按入射光的频率作振动的偶极子。对于均相介质，偶极矩与电场 E 的关系为

$$\mu = \epsilon_0 \alpha E \tag{3.31}$$

式中，α 为介质的极化率，它表示分子中，由电场诱导电荷分离的难易程度；ϵ_0 为真空介电常数。

若入射光是沿 y 方向传播的，电矢量 E 是 z 方向的偏振光，若取偶极子为坐标原点，光的频率为 ω，则

$$\mu_z = \epsilon_0 \alpha E_z = \epsilon_0 \alpha E_{0z} \cos\omega t \tag{3.32}$$

式中，t 是时间。

可见偶极子是以入射光的频率做简谐运动的。

由电磁理论可知，任何带电粒子发生振荡时都可以成为电磁辐射源。因此，一个振动的偶极子就成为一个辐射源，向空间发射电磁波。这种现象称为散射，这个粒子被认为起散射中心的作用。

另外可以证明散射波强度和粒子加速度的平方成正比。

$$I \propto |a|^2 \propto \left(\frac{q}{m}\right)^2 |E|^2 \tag{3.33}$$

式（3.33）表明，被质量为 m、电荷为 q 的粒子所散射的辐射强度取决于$\left(\frac{q}{m}\right)^2$。

这个结果非常重要。光波是一种电磁波，光波与胶体粒子相互作用。任何一个胶体粒子都包含有多种微粒，电子、质子、中子、原子核、离子、原子和分子。下面将讨论光波中的电场对这些粒子各有什么作用。

光波对于分子的整体作用，是它对分子中每个原子作用的总和；它对每个原子的作用，实际上是对原子中的电子、质子和中子净的作用结果。因此基本的是光波和电子、原子核的相互作用。对所有分子作用的总和将形成对所有分子作为整体的作用。

对所有原子的净作用将说明对分子的作用，然后可以看到对每个分子的作用又是如何相互影响，从而得到胶体粒子作为一个整体对光波的总效应的。通过找出光波和中子、质子及电子的相互作用来研究光波对整个胶体粒了的相互作用。

由于中子不带电荷，它对光不起散射作用。质子具有基本电荷 e，其质量为 m_p。电子具有基本电荷 e，质量为 m_e。质子的质量是电子质量的 1837 倍。

$$m_p = 1837 m_e \tag{3.34}$$

由 $I \propto |a|^2 \propto \left(\frac{q}{m}\right)^2 |E|^2$ 可以得到电子和质子所散射的光波的强度 I_e 和 I_p。

$$I_p \propto \left(\frac{e}{m_p}\right)^2$$

则

$$\frac{I_e}{I_p} = \left(\frac{e}{m_e}\right)^2 \left(\frac{m_p}{e}\right)^2 = 1837^2$$

因此电子散射光波的强度是质子散射光波强度的几百万倍。由此可知，散射主要是电子的散射作用。

3.2.2.2　被小粒子散射，Rayleigh 散射

若介质中有胶体粒子，先讨论一个大小远小于入射光波长的粒子的光散射。或因介质分子的运动而引起的局部密度涨落等原因，介质的极化率和折射率发生了局部变化，破坏了介质的光学均匀性，散射光波没有因相互干涉而抵消，于是就产生了光散射现象，这种散射称为 Rayleigh 散射。

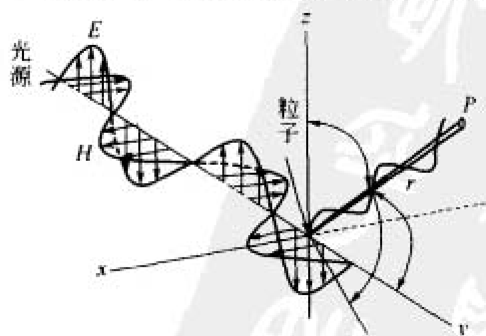


图 3.3　由一个粒子所引起的散射

设入射光为单色偏振光。光沿着图 3.3 中 y 轴方向传播，电矢量 E 沿 z 轴方向偏振，而磁矢量 H 则沿 x 轴方向偏振。由于光波电磁场中的磁场与分子中电子的相互作用远小于电场与电子的作用，故在实际中可忽略它而只需考虑电场的作用。

根据光的电磁理论，入射光的电场强度（即振幅）E 可以表示为

$$E = E_0 \cos\omega t \tag{3.35}$$

当粒子中的分子受到入射光电场的作用而发生极化时，随着电场振荡，偶极矩也发生同样频率的振荡，以次级光源的形式辐射出散射光。在距离原点为 r、与入射光偏振方向成 ϕ 角处散射光的电场强度

$$E_r = \frac{\alpha\omega^2 E_0}{4\pi c^2 r}\sin\phi \tag{3.36}$$

因为圆频率 $\omega = 2\pi v$，$c = \lambda v$ 所以

$$E_r = \frac{4\pi^2 \alpha E_0}{\lambda^2 r}\sin\phi \tag{3.37}$$

已知光强与电场强度（振幅）的平方成正比。所以在上述位置的散射光的强度应为

$$i \propto (E_r)^2 \propto \frac{\pi^4 \alpha^2 E_0^2}{\lambda^4 r^2}\sin^2\phi \tag{3.38}$$

xy 平面内散射光强度 i 与波长 λ 的 4 次方成反比，散射光的强度在 yz 平面的分布如图 3.4 所示。当 $\phi = 0$ 时，在偶极子的振动方向上没有散射光；在 $\phi = 90°$处，最强。

如果沿着 y 轴传播的入射光为自然光，在 xz 平面上应有各个方向振动的光的电矢量，用矢量分析的方法比较复杂，但可以将自然光的电矢量分解为互相垂直的两个电矢量之和。设自然光的电矢量为在 xz 平面内的投影 E_0，E_0 与 x 轴的夹角为 γ。在 x 轴的分量为 E_x，在 z 轴的分量为 E_z，见图 3.5。

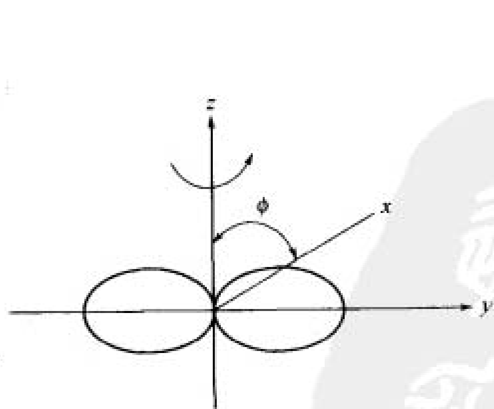


图 3.4　散射光强示意

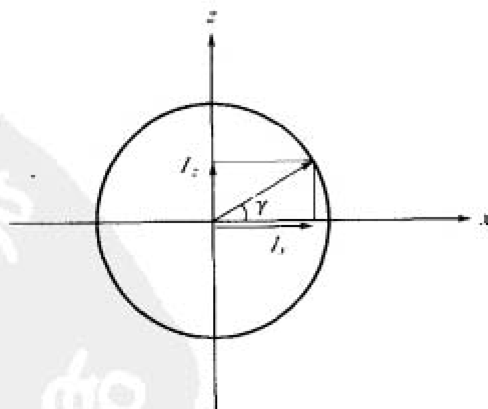


图 3.5　自然光电矢量的解析分析

则有

$$I_x \propto E_x^2 \propto E_0^2 \cos^2\gamma$$
$$I_z \propto E_z^2 \propto E_0^2 \sin^2\gamma$$

I_x 的平均值为

$$\bar{I}_x = \frac{1}{2}\pi\int_0^{2\pi} E_x^2 \mathrm{d}\gamma = \frac{1}{2}\pi\int_0^{2\pi} E_0^2 \cos^2\gamma \mathrm{d}\gamma = \frac{1}{2}\pi\int_0^{2\pi} E_0^2 \frac{(1+\cos 2\gamma)}{2}\mathrm{d}\gamma = \frac{E_0^2}{2} \tag{3.39}$$

同样 I_z 的平均值为 $I_z=\frac{E_0^2}{2}$。因此在 x 方向上电矢量的作用下，偶极子在 x 方向上的振动在距离原点为 r 处的散射光强为

$$i_x=\frac{\pi^2\alpha^2 E_0^2}{\lambda^4 r^2}\sin^2\phi \tag{3.40}$$

因此在 z 方向上电矢量的作用下，偶极子在 z 方向上的振动在距离原点为 r 处的散射光强为

$$i_x=\frac{\pi^2\alpha^2 E_0^2}{\lambda^4 r^2}\sin^2\psi \tag{3.41}$$

式中，ψ 为 r 与 x 轴的夹角。

因此在 z 方向上电矢量的作用下，偶极子在 z 方向上的振动在距离原点 r 处的散射光强为

$$i_z=\frac{\pi^2\alpha^2 E_0^2}{\lambda^4 r^2}\sin^2\phi$$

式中，ϕ 为 r 与 z 轴的夹角。

所以总的散射光强为

$$i=i_x+i_z=\frac{\pi^2\alpha^2 E_0^2}{2\lambda^4 r^2}(\sin^2\phi+\sin^2\psi) \tag{3.42}$$

因 r 与 y 轴的夹角为 θ，从图 3.3 的坐标系中可以看出，三者的正交关系

$$\cos\psi+\cos\theta+\cos\phi=1$$

由此可以得出

$$i=\frac{\alpha^2\pi^2 I_0}{2\lambda^4 r^2}(1+\cos^2\theta) \tag{3.43}$$

式中，I_0 为入射光的光强。

在 yz 平面内其散射光强度的角度分布，如图 3.6 所示。因为式（3.43）中无其他角度影响，散射光强只和 θ 角有关，所以光的散射面是以 y 轴为中心旋转的哑铃曲面。光散射对 z 轴是对称的，若在 $\theta=90°$ 的平面内，因 $i_z=0$，所以在 xz 平面内的散射光只有 i_x 的散射光，是在 x 方向振动的全偏振光。在 $\theta=0$ 的方向上，i_x 和 i_z 均不为零，所以包括一切方向振动的电矢量，故仍为自然光，在其他方向观察到的则为部分偏振光。

3.2.3 溶胶的散射现象[3]

以上讨论的是单位体积内只有一个散射中心的例子，所以散射光强度是由一个粒子提供的。若所讨论的是稀溶胶，粒子的间距很大，散射光不会发生相

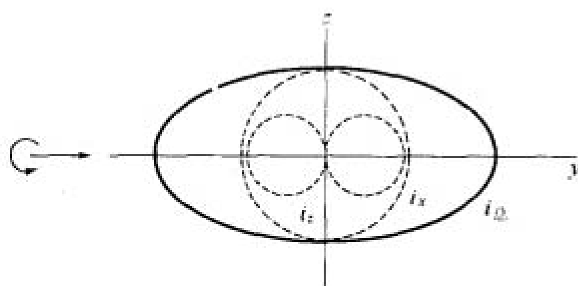


图 3.6 yz 平面内其散射光强度的角度分布

互干涉，因此单位体积内散射光应当是该体积内各散射粒子的散射光之和，于是得

$$i(r,\theta)=\left(\frac{\pi^2\alpha^2}{2\lambda^4 r^2}\right)I_0 N(1+\cos^2\theta) \tag{3.44}$$

式中，N 代表单位体积内的粒子数目。

式（3.44）就是 Rayleigh 散射公式。只有当粒子远小于入射光的波长时，此式才能成立，一般大约为波长的 1/20。

如果胶体粒子在体系内排列十分整齐，如晶格那样，则每个粒子所产生的散射光会相互干涉，使散射光消失，强度为零。但是由于布朗运动的关系，溶胶粒子的排列是完全无序的，这使得散射光的相互干涉接近于零，散射现象比较明显。

在 Rayleigh 公式中，已知极化率 α 和介电常数 ε 有以下关系

$$\alpha=3\nu\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\varepsilon_2+2\varepsilon_1} \tag{3.45}$$

式中，ν 为每个粒子的体积；ε_2 和 ε_1 分别为分散相和分散介质的介电常数。

式（3.45）称为 Clausius-Mosotti 公式。由电磁理论知 $\varepsilon_r=\bar{n}^2$，ε_r 是相对介电常数，它的定义为 $\varepsilon_r=\varepsilon/\varepsilon_0$，$\varepsilon_0$ 是真空的介电常数，$\bar{n}$ 为该物质的折射率，于是代入式（3.45）得

$$\alpha=3\nu\frac{\bar{n}_2^2-\bar{n}_1^2}{\bar{n}_2^2+2\bar{n}_1^2} \tag{3.46}$$

$\bar{n}_2$ 和 $\bar{n}_1$ 分别为分散相和分散介质的折射率，将 α 代入式（3.44）得

$$i(r,\theta)=\frac{9\pi^2}{\lambda^4 r^2}\left(\frac{\bar{n}_2^2-\bar{n}_1^2}{\bar{n}_2^2+2\bar{n}_1^2}\right)\nu^2 N I_0\left(\frac{1+\cos^2\theta}{2}\right) \tag{3.47}$$

这是溶胶的 Rayleigh 散射公式，此关系式说明以下几条规律。

① 从式（3.38）可以知道，散射光强度与入射光的波长的四次方成反比，

因此入射光的波长愈短，引起的散射光强度愈强。如果入射光是白光，那么散射光中主要是蓝色、紫色，则透射光中就出现红色或橙色光，散射光的颜色与透射光的颜色正好互为补色。这是天空呈蔚蓝色的原因。

② 散射光强度与粒子体积的二次方成正比。实验表明，这只适用于粒子直径在5～100nm的范围之内。粒子大于100nm时，散射光很弱，光主要发生反射和折射。散射光的下限并不严格，凡是粒子小于波长的高分散体系，都有光散射现象，所以散射并不是胶体分散体系的特有性质，只是在胶体范围内散射光强度最强。

③ 散射光与体系的折射率有关. 分散相与分散介质的折射率相差愈大，散射光就愈强。因此分散相与分散介质之间有明显的界面，则散射光很强。反之，如果界面比较模糊，固体表面上亲液性较强，那么散射光就比较弱，不能显示出Tyndall效应。

④ 散射光强度与单位体积内的粒子数目成正比。

⑤ 散射光强度与入射光强度成正比，因此入射光必须聚敛，这样才能在超显微镜下观察到粒子的光点。

散射光的强弱还取决于测定方法及仪器构造，即i与r及θ有关。为了消除这两个参数的影响，采用一个叫Rayleigh比R_θ的参数，其定义为

$$R_\theta=\left(\frac{ir^2}{I_0}\right)_\theta\left(\frac{1}{1+\cos^2\theta}\right) \tag{3.48}$$

因此

$$R_\theta=\frac{\pi^2}{2\lambda^4}\alpha^2 N \tag{3.49}$$

若将N改为质量浓度，用c(g/mL)来表示，若每个粒子的体积为ν，ρ为其密度，则$N\nu\rho=c$，从式(3.46)及式(3.48)，可将式(3.49)改写为

$$R_\theta=\frac{9\pi^2}{2\lambda^4}\left(\frac{\bar{n}_2^2-\bar{n}_1^2}{\bar{n}_2^2+2\bar{n}_1^2}\right)^2\frac{c}{\rho}\nu \tag{3.50}$$

若已知质量浓度为c，从测的散射光的强度，利用式(3.50)可计算出粒子体积ν，因此用光散射法，可求得粒子大小。

如果粒子是个大分子，又是一个球形体，那么它的分子量为$M=cN_A/N$。故式(3.50)又可表示为

$$R_\theta=\frac{9\pi^2}{2N_A\lambda^4\rho^2}\left(\frac{\bar{n}_2^2-\bar{n}_1^2}{\bar{n}_2^2+2\bar{n}_1^2}\right)^2 cM \tag{3.51}$$

Debye曾首次利用光散射法测定蛋白质的分子量，获得较好效果。

综上所述，对于粒子半径小于$\lambda/20$的各向同性的小粒子，浓度很稀，并且粒子是不导电的，那么Rayleigh散射公式能很好地代表实验结果，否则情

况就变得复杂。能满足这些条件的体系，称为 Rayleigh 体系。

3.3 电学性质

3.3.1 溶胶粒子表面上电荷的来源

任何溶胶粒子表面上总是带有电荷，有的带正电荷，有的带负电荷。其实不仅是溶胶，凡是与极性介质（如水）相接触的界面上总是带电的。界面电荷的存在影响到溶液中离子在介质中的分布，带相反电荷的离子被吸引到界面附近，带相同电荷的离子则从界面上被排斥。由于离子的热运动，离子在界面上建立起具有一定分布规律的扩散双电层。这种分布状态决定了溶胶的电性质，以及其他的物理化学性质。

溶胶粒子表面电荷的主要来源有以下 5 个方面。

(1) 电离作用

有些溶胶粒子本身就是一个可以离解的大分子，例如蛋白质一类的高分子电解质，它的羧基或氨基在水中离解成 $-COO^-$，或 $-NH_3^+$，从而使整个大分子带电；有的胶粒是许多可以离解的小分子缔合而成的缔合胶体，例如肥皂这一类表面活性剂，在水中生成胶束，由于 $RCOO^- Na^+$ 的离解，而使整个胶束表面上带有大量的负电荷。

典型的憎液溶胶也有类似现象。例如，硅胶是许多 SiO_2 分子的聚集体。粒子表面上的 SiO_2 分子与水作用生成 H_2SiO_3，这是一个弱电解质，在水中电离生成 SiO_3^{2-}，使硅胶粒子带负电荷。

这类溶胶粒子的电性质与介质的 pH 有密切的关系。仍以蛋白质为例，pH 低时，分子带正电荷；pH 高时，带负电荷。分子净电荷为零时介质的 pH 称为蛋白质的等电点。

(2) 固体表面对离子的吸附

固体表面对电解质正负离子的不等量吸附可获得电荷。如果固体是非离子型晶体，例如石墨、纤维等，在水中不能离解，但是可以从水中吸附 H^+、OH^- 或其他离子，从而使粒子带电。

影响到对电解质正负离子的不等量吸附的因素主要有两个：①由于水化能力强的离子往往留在溶液中，水化能力弱的离子则容易被吸附于固体表面，所以固体表面带负电荷的可能性比带正电荷的来得大，这是因为阳离子的水化能力一般比阴离子强的缘故；②实验还证明，凡是与溶胶粒子的组成相同的离子最容易被吸附。例如用 $AgNO_3$ 和 KBr 制备 AgBr 溶胶时，AgBr 粒子表面容易吸附 Ag^+ 或 Br^- 离子，而对 K^+ 和 NO_3^- 离子的吸附就很弱。这是因为 AgBr晶粒表面上容易吸附继续形成结晶格子的离子。至于 AgBr 粒子的带电

性质，则取决于溶液中 Ag^+ 或 Br^- 离子的过量情况。这一规律称为 Fajans 规则。

（3）离子晶体的溶解

由离子型的固体物质所形成的溶胶具有两种电荷相反的离子。如果这两种离子的溶解是不等量的，那么溶胶的表面上也可以获得电荷。如果正离子的溶解度大于负离子，则表面带负电；相反，则表面带正电。例如，碘化银溶胶在室温下溶解达到平衡时，饱和溶液的溶度积（$a_{Ag^+} \cdot a_{I^-}$）为 10^{-16}。过量的碘离子使溶胶带负电，过量的银离子使溶胶带正电荷。可是 AgI 溶胶零电荷点不是在 $pAg^+=8$（即 $[Ag^+]=1\times10^{-8}\ mol/dm^3$），而是在 $pAg^+=5.5$，（$pI^-=10.5$）。这是由于 $[Ag^+]$ 和 $[I^-]$ 的溶解度不同。导致溶解度不同的原因是在碘化银的晶格中，银离子迁移能力较强，结合力小于碘离子。如果在溶液中银离子浓度大于 $pAg^+=5.5$，溶胶就带正电荷。同理，溶液中碘离子大于 $pI^-=10.5$，溶胶带负电荷。所以决定溶胶带电性质的是碘离子或银离子。对于金属氧化物和氢氧化物的溶胶，决定溶胶电荷性质的主要取决于氢离子和氢氧根离子的浓度。

（4）晶格取代

黏土是由铝氧八面体和硅氧四面体的晶格骨架组成，其中的 Al^{3+}（或 Si^{4+}）往往被一部分低价的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 所取代，形成类质晶，结果使黏土晶格带负电，为维持电中性黏土表面就吸附了一些正离子：而这些正离子在水中因水化而离开表面，于是黏土粒子带负电。晶格取代是黏土粒子带电的一种特殊情况，在其他溶胶中是很少见的。

（5）摩擦带电

在非水介质中，溶胶粒子的电荷来源是粒子与介质间的摩擦，就像玻璃棒与毛皮摩擦可以带电一样。两相在接触时对电子有不同亲和力，这就使电子由一相流入另一相。一般来说，由两个非导体构成的分散体系中，介电常数较大的相将带正电，另一相则带负电[4]。例如，玻璃小球（$\epsilon=5\sim6$）在水（$\epsilon=81$）中带负电，在苯（$\epsilon=2$）中带正电。摩擦带电说法目前还没有直接的实验证据。所以有人认为在非极性介质中也免不了有微量的离子存在，粒子对这些离子的吸附，表面上就带有电荷。

3.3.2 扩散双电层理论

当固体表面带电以后，由于静电吸引，固体表面的电荷吸引溶液中带相反电荷的离子，使其向固体表面靠拢。被静电吸引的带相反电荷的离子称为反离子。反离子仍处在溶液中，距固体表面一定距离，构成了所谓双电层。

（1）Helmholdz 平行板电容器模型

历史上人们很早就已经从理论上研究固-液界面双电层的性质了，最初Helmholdz提出了平行板电容器模型。模型的结构如图3.7所示。

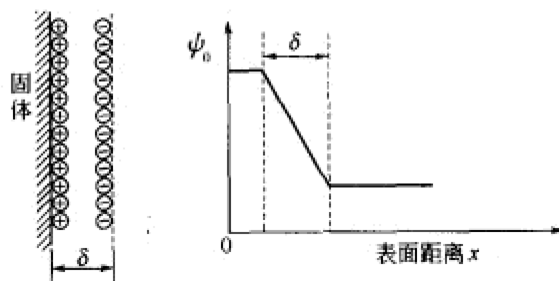


图 3.7 Helmholdz平行板电容器双电层模型

固体表面为一个带电层，离开固体表面一定距离的溶液内是另一个带相反电荷的电层。这两个电层相互平行，排列整齐好像一个平行板电容器。如果两平面的距离是δ，大约为水化离子半径的大小，其数量级约10^{-10}m，两平面间的电位为ψ_0，可以用Helmholdz公式来计算

$$\psi_0=\frac{4\pi\epsilon\sigma}{\delta} \tag{3.52}$$

式中，ϵ为介质的介电常数；σ为固体表面的电荷密度；δ为两平面距离。

(2) Gouy-Chapman扩散双电层模型[5,6]

进一步的研究发现，Helmholdz模型不能解释溶胶的实际电性质。例如往溶液中加入电解质，双电层的电位会有很大变化。原因是Helmholdz忽略了溶液中离子的热运动。实际上溶液中与固体表面电荷相反的离子同时受到两种相反力的作用，即固体表面电荷的静电吸引和离子本身无规则的热运动。在这两种力的共同作用下，溶液中的反离子不可能像平板电容器那样完全整齐地排列，而是靠近固体表面的反离子分布较稠密，远离固体表面区域的反离子分布比较稀疏；随着离开表面距离的增加，反离子的浓度逐渐降低，直到某个距离处反离子的浓度与同号离子的浓度相同，溶液中的净电荷为零。溶液中离子的分布规律取决于热运动和静电引力的相对大小。为此，Gouy-Chapman提出了扩散双电层模型。如图3.8所示。

为了得到双电层内的电荷与电位的分布，Gouy-Chapman作了如下的假设。

① 固体表面是无限大的平面，表面电荷均匀分布。

② 扩散层中的反离子视为点电荷，其分布服从Boltzman能量分布定律。

③ 正负离子所带的电荷符号相反，而数目相等，整个体系为电中性。

④ 溶剂的介电常数在整个扩散层内处处相等。在平衡时，离子的分布应

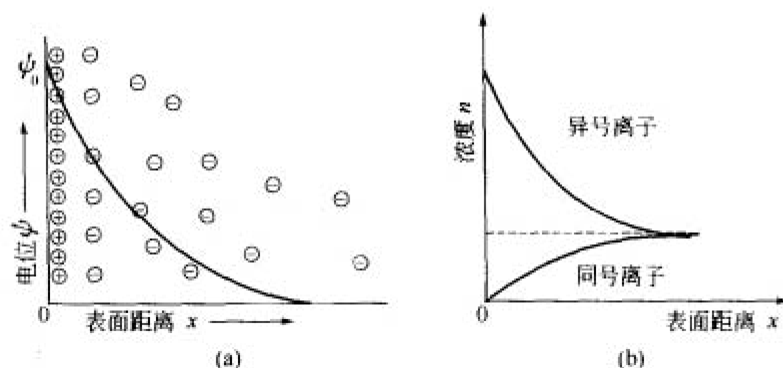


图 3.8 扩散双电层示意

当遵守 Boltzman 能量分布定律。

若讨论的是一个带正电的固体表面，表面电荷密度为 σ，表面电位为 ψ_0，与电解质溶液接触。溶液中某点的电位为 ψ_0，此点到固体表面的距离为 x，ψ 值的大小决定了该点处 z 价离子具有电位能 $ze\psi_0$。负离子被固体表面吸引，电位能为负，即 $-ze\psi_0$，正离子被固体表面推斥，电位能为正，即 $ze\psi_0$，这里 z 为正负离子价数的绝对值。按照波尔兹曼能量分布定律，正负离子在溶液中的密度分布为

$$n_+ = n_0 \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{3.53}$$

$$n_- = n_0 \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{3.54}$$

式中，n_+、n_- 分别代表单位体积的溶液中含正负离子的数目；n_0 代表距双电层无限远处（$\psi=0$）离子的数目。

$n_+ = n_- = n_0$。但靠近固体表面区域负离子的数量超过正离子，因此存在净电荷。溶液中的净的电荷总数与固体表面所带电荷相等，但电荷符号相反。那么距离固体表面 x 处，体积电荷密度 ρ 为

$$\rho = ze(n_+ - n_-) \tag{3.55}$$

将式（3.53），式（3.54）代入式（3.55）得

$$\rho = zen_0\left[\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\right] \tag{3.56}$$

由式（3.56）可以看出，随着溶液中各点位置的不同，ψ 值不同，所以 ρ 值也不同。

根据双曲正弦函数的定义 $\sinh x = \frac{1}{2}$（$e^x - e^{-x}$），可将式（3.56）表示为

$$\rho = -2zen_0 \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{3.57}$$

而固体表面电荷密度σ数值上应该等于ρ从零一直到无限远处积分，但符号相反。

$$\sigma = -\int_0^{\infty} \rho \mathrm{d}x$$

这就表示了两个带电层的情况，一个电荷层是具有电荷面密度为σ的固体表面；另一个电荷层是向着溶液方向扩散分布。体积电荷密度ρ随距离x的增大而减小。

关于溶液中某点的电位ψ与离开固体表面距离的关系是一个静电学的问题，常用泊松（Pissson）方程来表示体积电荷密度ρ和局部电位梯度的散度$\nabla^2\psi$之间的关系

$$\nabla^2\psi = -4\pi \frac{\rho}{\varepsilon} \tag{3.58}$$

∇^2是拉普拉斯算符，$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$。

溶液内某点的电荷密度ρ与该点的电位ψ也必定符合泊松方程。将式（3.57）代入式（3.58）得

$$\nabla^2\psi = 8\pi \frac{zen_0}{\varepsilon} \sin\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{3.59}$$

对扩散双电层的数学处理，通常是在适当的边界条件下对式（3.59）求解。此方程式比较复杂，但当假定固体表面无限大且具有均匀的电荷密度时，Gouy-Chapman 认为可近似地认为ψ仅与x有关，x为在垂直于固体表面方向上溶液中的某点与固体表面的距离。这样$\nabla^2\psi$即可简化为$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}$，则

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = 8\pi \frac{zen_0}{\varepsilon} \sin\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{3.60}$$

在低电位条件下的近似解，如果双电层内各处的电位ψ都很低，则上式的求解可大大简化。对于最常见的 1-1 型电解质的水溶液（25℃），$\frac{ze\psi}{kT} \ll 1$相当于$\psi \ll 25.7\mathrm{mV}$。

此时可将$\mathrm{e}^{-ze\psi/kT}$以泰勒级数展开，在$\frac{ze\psi}{kT} \ll 1$的条件下可以只取前两项，从而得到方程的解为

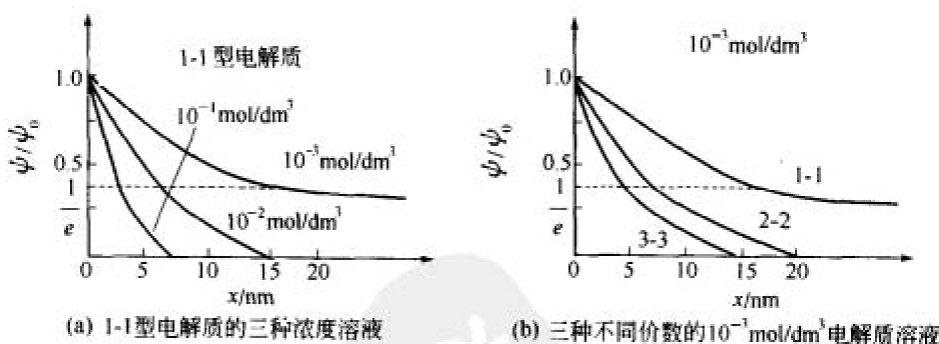
$$\psi = \psi_0 \mathrm{e}^{-\kappa x} \tag{3.61}$$

式中，$\kappa = \left(\frac{8\pi n_0 z^2 e^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}$。

这是一个很重要的结果。它表明扩散层内的电位随与距表面的距离的增加

而指数下降。下降的快慢由 κ 的大小来决定。当 $x=\frac{1}{\kappa}$时，电位为$\frac{1}{e}$。由此可以看出$\frac{1}{\kappa}$具有长度的量纲，通常称$\frac{1}{\kappa}$为有效扩散层厚度。

根据 κ 的定义不难验证在 SI 单位制中$\frac{1}{\kappa}$的量纲是 m。对称型电解质双电层的有效厚度与溶液离子价数 z 成反比，与溶液的物质的量浓度的平方根成反比。由此式还可以计算出各种电解质溶液在不同浓度时$\frac{1}{\kappa}$的值，例如 1-1 型电解质 0.001mol/dm³、0.01mol/dm³、0.1mol/dm³ 的溶液，其有效扩散层厚度$\frac{1}{\kappa}$的值分别为 9.61nm、3.04nm、0.96nm；也可以计算出同一浓度下不同类型的电解质的$\frac{1}{\kappa}$的值，例如 0.001mol/dm³ 的溶液，1-1 型、2-2 型、3-3 型电解质的$\frac{1}{\kappa}$值分别为 9.61nm、4.81nm、3.20nm。电解质浓度或离子的价数的增加都会使 κ 的值增大，$\frac{1}{\kappa}$的值减小，使双电层变薄。图 3.9 示出不同类型的电解质在不同浓度下的电位随表面的位置 x 变化的曲线。



(a) 1-1型电解质的三种浓度溶液　(b) 三种不同价数的10^{-3}mol/dm³电解质溶液

图 3.9　电解质浓度和价数对双电层电势分布的影响

图 3.9(a)1-1 型电解质不同浓度的溶液中电位分布曲线。图中曲线表明，离子价数一定时，电解质的浓度越大，电位 ψ 随距离的下降越快。

图 3.9(b)同一浓度 0.001mol/dm³ 下，不同类型的电解质溶液中电位分布曲线。图中曲线表明，电解质的浓度一定时，离子价数越高，电位 ψ 随距离的下降越快。图中的黑点表示电位降到 ψ_0 的$\frac{1}{e}$时，即当 $x=\frac{1}{\kappa}$时溶液中的电位值。$\frac{1}{\kappa}$为扩散层厚度。可以看出随着电解质浓度的增加或离子价数的增加双

电层的有效厚度明显减少，这就是所谓电解质对双电层的压缩作用。

若带电固体表面的表面电位 ψ_0 很高，$\frac{ze\psi_0}{kT}\gg1$；在 $x\gg\frac{1}{\kappa}$ 时，$\frac{ze\psi}{kT}\ll1$，式（3.61）的解可简化为

$$\psi=\frac{4kT}{ze}\mathrm{e}^{-\kappa x} \tag{3.62}$$

式（3.62）表明，在离带电固体表面一定距离处，电位仍随与表面距离指数下降。远离表面处的电位 ψ 不再与实际的表面电位 ψ_0 有关，而是有一个数值为$\frac{4kT}{ze}$的表观电位。如一价离子，室温时的表观电位为 100mV。

下面来求固体表面电荷密度 σ 和表面电位 ψ_0 的关系。

为了保持体系电中性，固体表面的电荷总量应该与溶液中的相等，但符号相反。对于平板型带电表面，表面电荷密度 σ 与溶液中的体积电荷密度 ρ 之间有以下关系

$$\sigma=\int_0^{\infty}\rho\mathrm{d}x$$

则

$$\sigma=-\frac{\varepsilon}{4\pi}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x=\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} \tag{3.63}$$

式（3.63）表明，双电层的表面电荷密度 σ 与表面处（$x=0$）的电位梯度成正比。因此由 $\psi(x)$曲线的初始部分的斜率就可以得到固体的表面电荷密度

$$\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}=\frac{-2k\kappa T}{ze}\left(-2\kappa\sinh\frac{ze\psi_0}{kT}\right)$$

将 $\kappa=\left(\frac{8\pi n_0z^2e^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}$代入上式得

$$\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}=-4\left(\frac{2\pi n_0kT}{\varepsilon}\right)^{1/2}\left(\sinh\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)\text{则}$$

$$\sigma=-\left(\frac{2\varepsilon n_0kT}{\pi}\right)^{1/2}\sinh\frac{ze\psi_0}{2\kappa T} \tag{3.64}$$

电位很低时，式（3.64）可简化为$\sigma=\frac{\varepsilon\psi_0}{4\pi(1/\kappa)}$。

与平行板电容器的公式相比，不难看出，当表面电位很小的时候，双电层可以看作是具有固定电容的平板电容器。$\frac{1}{\kappa}$与平行板电容器两板间距 δ 相当。这就是为什么习惯上将$\frac{1}{\kappa}$称为双电层厚度的原因。

（3）斯特恩（Stern）对扩散双电层的发展[7]

Gouy-Chapman 的扩散双电层理论模型，在认识双电层的结构与解释电动现象方面取得了相当的成功，但也遇到了不少的困难，尤其是在高表面电位的情况下，例如，若 $\psi_0=300\text{mV}$，溶液中电解质浓度为 $1\times10^{-3}\text{mol/dm}^3$，由式 $n_i=n_0\exp\left(-\frac{ze\psi_0}{kT}\right)$，可以计算出表面附近反离子的浓度达 160mol/dm^3。出现这种现象的原因，是因为假定电荷都是点电荷，不考虑带电粒子的体积，即忽略了离子的半径。也可以从式（3.64）的计算中发现同样的问题，对于 1-1 型电解质，浓度为 0.1mol/dm^3 时，假定 $\psi_0=250\text{mV}$，则可由式（3.64）得出 $\sigma=$ 23 个离子/0.01nm^2。显然，这样的电荷密度，在物理意义上是不可能的。另外根据 Gouy-Chapman 的理论，同价离子对双电层的影响应该相同，ζ 电位的绝对值随离子浓度的增加而下降，且总是与表面电位同号，其极化值为零。但实验结果表明，同价离子对 ζ 电位的影响也会有明显的差别。ζ 电位还可能随离子浓度增加而改变符号，这些都是 Gouy-Chapman 模型所不能解释的。

斯特恩指出，Gouy-Chapman 模型的问题在于点电荷的假设。实际上溶液中的电荷都是以离子的形式存在的。对于真实离子，斯特恩认为：①真实离子有一定的大小，因此限制了他们在表面上的最大浓度和离固体表面的最近距离；②真实离子与带电固体表面之间，除了静电作用之外，还有非静电的相互作用。例如范德华吸引作用。由于这种吸引作用与离子的本性有关，所以又称为特性吸附作用。

因此 Gouy-Chapman 模型必须进行修正。然而就考虑离子半径的真实情况来处理双电层太困难了。

为此斯特恩发展了扩散双电层理论。斯特恩提出以一个假想平面把双电层的溶液部分分为两部分，此平面就叫做斯特恩平面；并认为该平面与固体平面之间的区域，由于静电吸引力和足够大的范德华引力克服了热运动，使离子连同一部分溶剂分子与表面牢固结合，称为斯特恩层又称紧密层。这层中的离子成为特性吸附离子，这些特性吸附离子的电性中心构成假想的斯特恩平面。这些离子的分布不符合波尔兹曼能量分布定律，而是遵循朗格缪尔单层吸附理论。在紧密层内电位从 ψ_0（表面电位）降到 ψ_d，即斯特恩平面上的电位，变化是线性的。在斯特恩层之外，离子在溶液中呈扩散分布，构成扩散层。在扩散层内，电位从 ψ_d 一直减少到零。扩散层的电荷和电位分布完全可以按照 Gouy-Chapman 理论处理，并且要以 ψ_d 代替公式中的 ψ_0。后面还要讲到，这类体系发生动电现象时，固-液之间的剪切面与溶液体相之间的电位差就叫做 ζ 电位。按照 Stern 模型，没有理由认为剪切面恰好处在 Stern 平面上，可能处于 Stern 平面略靠外一点的溶液中。由于剪切面的位置很难确定，常常近似地

将 ζ 电位看作 Stern 平面上的电位 ψ_d 而并不严格地加以区别。整个双电层的结构示意如图 3.10 所示。

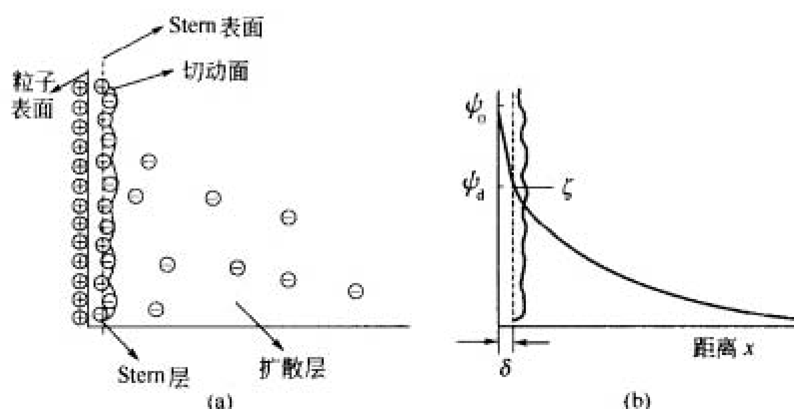


图 3.10　Stern 双电层模型示意

综上所述，在概念上可将双电层分为下述几个方面。

带电固体表面溶液一侧，第一层是紧密层，紧密层中的离子是靠静电吸引、范德华引力和溶剂化作用牢固吸附的，它使电位从 ψ_0 降到 ψ_d。再外面是剪切面，剪切面上的电位称 ζ 电位，是与动电现象有关的电位。

第二层从 Stern 平面向外的整个区域成为扩散层，扩散分布着正负离子，与固体表面电荷相反的离子相对较多一些，随着离表面距离的增大，过剩的反离子也逐渐减少，到某个距离时，反离子的过剩量等于零。自固体表面至反离子的过剩量为零处即为整个双电层的范围。

Stern 的双电层模型考虑到离子的大小，而且规定了紧密层中反粒子的最大吸附量，从而避免了 Gouy-Chapman 模型得出的反离子在表面附近的不合理的高浓度。由于 Stern 模型区分了电性吸附与非静电性吸附，使 Gouy-Chapman 理论无法解释的某些动电现象也得到了较合理的说明。因此，比起 Gouy-Chapman 模型来，Stern 模型是前进了一步，但是由于数学处理过于复杂，而双电层的扩散部分完全可沿用 Gouy-Chapman 理论处理，因此，在定量处理动电现象或胶体稳定性问题时，多数场合下仍采用 Gouy-Chapman 理论，只是将 ψ_d 换成 ψ_0 而已。

3.3.3　动电现象

动电现象的特征是双电层中带电固体表面与大量溶液之间的相对剪切运动。例如沿着带电表面切线方向加一个电场，就有电场力施加在双电层的两个部分，在电场力作用下，带电固体表面（连带着剪切面以内的一部分溶液）向一个方向运动，而剪切面以外扩散层中的反离子则带着部分溶剂向相反方向运

动。或者也可以反过来，由于外力的作用，带电表面与双电层中的扩散层部分发生相对运动，结果诱导产生一个电场，根据不同情况，可把动电现象分为四种：

电泳——在外加电场作用下，带电表面（胶体粒子）相对静止不动的液相做相对运动；

电渗——在外加电场作用下，液相相对于静止不动的带电表面（毛细管或多孔塞）运动；

层流电位——在外力作用下，液相相对于静止不动的带电表面流动而诱导产生电场，又叫流动电位；

沉降电位——在外力作用下，带电表面相对于静止不动的液相流动而诱导产生电场。

四种动电现象的关系可用表 3.1 说明。

表 3.1　动电现象

电　　场	固体表面(液体表面)	
	不动(运动)	运动(不动)
外加的 诱导的	电渗 流动电位	电泳 沉降电位

（1）电泳

四种动电现象中，电泳的实用意义最大，对它的研究也最广泛，电渗和流动电位其次，沉降电位由于实验上困难较大，所以研究较少。在每种动电现象中，所涉及的电位都是剪切面上的电位，称 ζ 电位，所以又称动电电位。而固体表面电位 ψ_0 则称为热力学电位。应当注意到，在双电层模型中，唯有 ζ 电位可以很方便地利用动电现象直接测定，而其他电位的实验测量比较困难。双电层理论是憎液溶胶稳定理论的基础，因此动电现象和 ζ 电位的研究对于这两个理论与实践相结合有很大的意义。

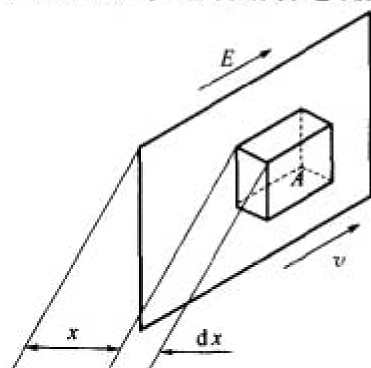


图 3.11　平表面邻近体积元的位置

假如外加电场的电场强度为 E，胶粒（或液体）运动速度为 v，推导 E、v 与 ζ 电位之间的定量关系式。如果考虑固体表面为平表面，在距离固体表面 x 处的溶液内取一面积为 A、厚度为 dx 的体积元（图 3.11），当该体积元与固体表面发生相对运动时，在最靠近固体表面的一个面上，黏滞力为

$$F_x = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x \tag{3.65}$$

作用在另一个面上的黏滞力为

$$F_{x+\mathrm{d}x} = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} \tag{3.66}$$

上式中 v 为颗粒相对于周围介质运动的速度。式（3.65）和式（3.66）之差等于作用在该体积之上净的黏滞力

$$F_{黏} = \eta A\left[\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} - \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x\right] \tag{3.67}$$

当 x 很小时，

$$\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} = \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x + \left(\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}x^2}\right)_x \mathrm{d}x \tag{3.68}$$

因此式（3.67）改为

$$F_{黏} = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}x^2}\right)_x \mathrm{d}x \tag{3.69}$$

其次，由于该体积元内的离子受电场力的作用，使得该体积元上还受一个电场力，当达到平衡时，电场力与黏滞力大小相等，方向相反。电场力等于电场强度与净电荷的乘积，而体积内所包括的净电荷等于体积电荷密度 ρ 乘体积元的体积，因此

$$F_{电} = E\rho A\mathrm{d}x \tag{3.70}$$

根据泊桑方程，

$$\rho = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\Delta^2\psi = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\times\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} \tag{3.71}$$

式（3.55）等于式（3.56），等式中的 ρ 用式（3.71）替代，则得

$$\eta\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{\varepsilon E}{4\pi}\times\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} \tag{3.72}$$

将此式积分两次便可得到 v 与 ψ 的关系。积分时假定 η 和 ε 都是常数。对式（3.72）积分一次

$$\int\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\times\frac{\eta\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = \int -\frac{E}{4\pi}\times\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\times\frac{\varepsilon\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} \text{ 则}$$

$$\eta\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = -\frac{E\varepsilon}{4\pi}\times\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} + c_1 \tag{3.73}$$

当 $x=\infty$ 时，$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}=\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}=0$。所以 $c_1=0$，将式（3.73）再积分一次，因为 $\psi=0$ 时，$v=V$；$\psi=\zeta$ 时 $v=0$，

$$\int_0^v \eta\mathrm{d}v = -\frac{E\varepsilon}{4\pi}\int_0^v \mathrm{d}\psi$$

则

$$\eta v=\frac{E\varepsilon\zeta}{4\pi} \tag{3.74}$$

令 $u=\frac{v}{E}$，u 称为电泳淌度，即单位电场强度下的电泳速度，则

$$u=\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta} \tag{3.75}$$

式（3.61）称为赫姆霍茨-斯莫鲁霍夫斯基（Helmhotz-Smoluchowski）公式，在此公式的推导中，假定固体表面为平表面，对于其他几何形状，只要曲率半径 R 比双电层有效厚度 $1/\kappa$ 大得多，也即 κR 的乘积很大，这个公式也能适用。要使 κR 很大，可以使 κ 很大，即电解质浓度很高，或者固体表面的曲率很小。一般说当 κR 约大于 100 时，式（3.75）即适用。

观察电泳现象的仪器是带有活塞的 U 形管，如图 3.12 所示。实验时，旋开活塞 1 和 2，将溶胶经漏斗 4 放入管中，关上活塞 1 和 2，倾出活塞上方的余液，在管的两臂中各放少量相对密度较溶胶轻的某种电介质溶液，慢慢旋开活塞 1、2、3，再由漏斗放入溶胶，使溶胶液面上升，同时将上方电解质溶液顶到管端直至浸没电极 5。正确的操作可使溶胶与电解质溶液之间保持一清晰的界面。关闭活塞 3，给电极接上 100～300V 直流电源即可观察溶胶移动情况。

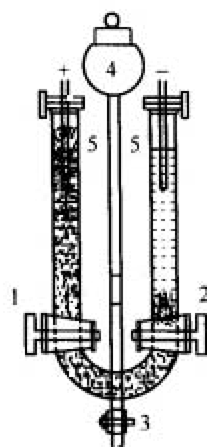


图 3.12 电泳仪示意

1，2，3—活塞；4—漏斗；5—电极

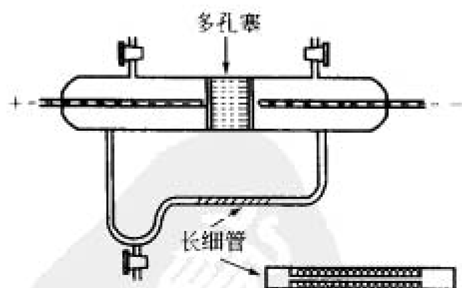


图 3.13 电渗装置示意

对各种溶胶进行观察的结果发现，有的是溶胶液面在负极一侧下降而在正极一侧上升，证明该溶胶的粒子带负电，例如硫溶胶、金属硫化物溶胶及贵金属溶胶通常属于这种情况；有的是溶胶在正极一侧下降而在负极一侧上升，证明该溶胶的粒子带正电，例如金属氧化物溶胶通常属于这种情况。但有些物

质，既可形成带负电的溶胶，又可形成带正电的溶胶。

(2) 电渗

电渗实验的装置如图 3.13 所示，用电极施加外电场，回路上接一根毛细管，通过毛细管内气泡的移动来观察液体通过管子的流量 V，由于每秒流过的电解质溶液体积 V 和回路毛细管半径 r 的关系为

$$V=\pi r^2 v \tag{3.76}$$

式中，v 为电解质溶液流动速度。

若外加电场强度为 E，v 及 E 也符合式 (3.76)，所以

$$V=\frac{r^2 D\zeta E}{4\eta} \tag{3.77}$$

(3) 流动电位

把电渗倒过来，在外力 P 作用下，让溶液在管子内流动而诱导产生的电位称为流动电位。

首先看一下理想的牛顿液体在外力作用下沿管子的流动情况，在此情况下，因为有内摩擦力，在管的中心处，液体的流速最大，试假设半径为 r，长为 l 这样一段管子，在压力 P 的作用下的流动。如图 3.14 所示，试想从液体内割出一圆筒状的液层，此液层的半径为 x，厚度为 $\mathrm{d}x$，内部的液体作用在此液层上的内摩擦力为

$$f=\left(\frac{\eta \mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)S \tag{3.78}$$

式中，S 为圆筒状液层的表面积，等于 $2\pi x l$。

由此得

$$f=2\pi x l\eta\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} \tag{3.79}$$

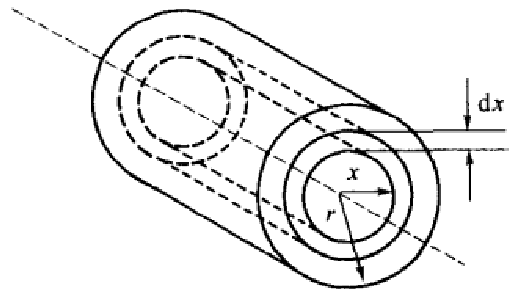


图 3.14 在半径为 x 的圆筒状液层内液体以相同的速度流动示意

外面的液体作用于此液层上的力为 $f_1=f+\mathrm{d}f$，f_1 的方向与 f 的方向正好相反（力 f 加速此液层流动，而力 f_1 阻滞此液层流动）。这两个力的和等于

$$-f_1+f=(f+\mathrm{d}f)+f=-\mathrm{d}f$$

由式 (3.79) 得出 $$-\mathrm{d}f=-2\pi l\eta \mathrm{d}(x\mathrm{d}v/\mathrm{d}x) \tag{3.80}$$

因为在管的中心处液体的速度最大，而随着与管中心距离 x 增大，流速 v 减小，所以 $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}$ 为负，而力 $-\mathrm{d}f$ 为正。在稳定流动的情况下，这力应等于由压力 P 而作用在此液层上的力，因为，由压力 P 而产生的力与液层的横断面积 $2\pi x\mathrm{d}x$ 成正比，所以

$$2\pi x \mathrm{d}x P = -2\pi l \eta \mathrm{d}(x\mathrm{d}v/\mathrm{d}x)$$

由此得 $$\mathrm{d}(x\mathrm{d}v/\mathrm{d}x) = -\frac{P}{\eta l}x\mathrm{d}x \tag{3.81}$$

将式（3.81）积分，则得

$$x\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = -\frac{P}{2\eta l}x^2 + c \tag{3.82}$$

或者 $$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = -\frac{P}{2\eta l}x + \frac{c}{x} \tag{3.83}$$

令 $x=0$，并注意到在管中心速度 v 有最大值，因而$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}$等于零，则得积分常数等于零。由此得到液体的流速 v 与管中心处的距离 x 的函数的微分方程式

$$\mathrm{d}v = -\frac{Px\mathrm{d}x}{2\eta l}$$

将此式积分则得 $$v = -\frac{P}{2\eta l}\int x\mathrm{d}x = -\frac{Px^2}{4\eta l} + c'$$

令 $x=r$，则 $v=0$，由此得积分常数 c'

$$c' = \frac{P}{4\eta l}r^2$$

于是得 $$v = -\frac{P}{4\eta l}(r^2 - x^2) \tag{3.84}$$

式（3.84）表示液体的流速 v 和它到管中心处距离之间的关系。令 $x=r-\tau$，代入式（3.84），并不计 τ^2 项，则可得：

$$v_{\mathrm{d}} = \frac{P}{4\eta l}(2r\tau - \tau^2) = \frac{Pr\tau}{2\eta l} \tag{3.85}$$

v_{d} 为电解质溶液在外力 P 作用下剪切面处的流动速度。则由此而诱导产生的电流强度为

$$i = 2\pi r\sigma v_{\mathrm{d}} \tag{3.86}$$

将式（3.85）代入式（3.86），

$$i = \frac{\pi r^2 \sigma\tau P}{\eta l} \tag{3.87}$$

若溶液的电导率为 κ，毛细管中溶液的实际电导为

$$L = \kappa\frac{\pi r^2}{l}$$

根据欧姆定律，流动电位 E 为

$$E = \frac{i}{L} \times \frac{\tau\sigma P}{\eta\kappa} \tag{3.88}$$

根据式（3.88），假定 $\psi_\delta = \zeta$，

$$\sigma=\frac{D\psi_\delta}{4\pi(1/\kappa)}=\frac{D\zeta}{4\pi\tau}$$

代入式(3.88)，得

$$E=\frac{D\zeta P}{4\pi\eta\kappa} \tag{3.89}$$

从式（3.89）可见，电导率低的液体会产生相当大的流动电位。在喷气式飞机中，由于燃料高速喷出，可能诱导产生很大的流动电位，这确实是一个非常危险的问题。

3.4 胶体的稳定性

胶体体系因其高分散性，具有很大的比表面和高的表面能，所以胶体粒子有自动聚结起来以降低体系表面能的趋势。粒子自动聚结由小变大的过程叫聚结过程（aggregation）。由多个粒子聚结而成的大粒子叫聚集体(aggregates)。若聚集的结果最终使粒子自溶液中沉淀析出，这一过程则称聚沉（coagulation)。有时为了加速胶体粒子的聚集，可以向溶液中加入聚沉剂，如电解质。另外有些外界因素也可能促使溶胶聚沉，如光照、电场或加热等。在这些条件下聚沉过程沉淀析出的粒子，一般堆积得比较紧密，而且过程比较缓慢。如果在体系中加入高分子化合物、表面活性剂或高价反离子时，沉淀析出的粒子堆积得比较疏松，这种沉淀称为絮凝物（flocculates)，这种过程叫做絮凝过程（flocculation)。絮凝物可以在几分钟的时间内迅速沉淀，疏松絮凝物中还带有部分溶剂。

虽然溶胶体系从热力学观点看是不稳定的，但是实际上胶体体系总是能稳定一定的时间，有的长达数年或几十年。使溶胶保持稳定的因素是它的动力性质。由于粒子处在不停的无规则运动中，使之保持了动力学稳定性。但粒子在运动过程中不可避免地会发生相互碰撞而产生聚集。若胶体粒子的每次碰撞都是有效碰撞的话，那么不管何种溶胶都会在几秒内，或者更短的时间内全部聚沉。可是事实并非如此，这说明一定还存在着使溶胶粒子相互排斥，阻止其聚沉，保持稳定的因素，这就是本章要讨论的主要内容。

3.4.1 电解质对溶胶的聚沉作用

溶胶体系对电解质十分敏感，在体系中加入少量的无机盐类就能使溶胶聚沉。但是加入的电解质的量与溶胶量之间不存在化学计量关系，所以该作用不同于一般的化学作用。

使溶胶聚沉的电解质的最少浓度叫做聚沉值。对同一溶胶，不同电解质的聚沉值是不相同的。聚沉值通常只是一个相对值，它与溶胶的含量、性质、溶

剂的性质和温度都有关系。在条件确定时，对某种溶胶各种电解质的聚沉值也是一定的。

电解质的聚沉能力有两种表示法：聚沉值，在指定条件下，使胶体聚沉所需电解质的最低浓度，以 $mmol/dm^3$ 表示；聚沉率，即聚沉值的倒数。

经研究表明电解质中起聚沉作用的是与胶体粒子所带电荷相反的异号离子，异号离子价数愈高，聚沉率也愈高。

表 3.2　不同的电解质对某种溶胶的聚沉值　　　$mmol/dm^3$

As_2S_3(负电)		AgI(负电)		Al_2O_3(正电)	
LiCl	58	$LiNO_3$	165	NaCl	43.5
NaCl	51	$NaNO_3$	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO_3	132	KNO_3	60
KNO_3	50	$RbNO_3$	122		
$CaCl_2$	0.65	$Ca(NO_3)_2$	2.40	K_2SO_4	0.3
$MgCl_2$	0.72	$Mg(NO_3)_2$	2.6	$K_2Cr_2O_7$	0.63
$MgSO_4$	0.81	$Pb(NO_3)_2$	2.43	$K_2Cr_2O_4$	0.69
$AlCl_3$	0.093	$Al(NO_3)_3$	0.067	$K_3[Fe(CN)_6]$	0.08
$(1/2)Al_2(SO_4)_3$	0.096	$La(NO_3)_3$	0.069		
$Al(NO_3)_3$	0.095	$Ce(NO_3)_3$	0.069		

由表 3.2 中数据可以看出，对同一溶胶价数不同的电解质的聚沉值之比

$$M^+ : M^{2+} : M^{3+} = 100 : 1.6 : 0.3 = (1/1)^6 : (1/2)^6 : (1/3)^6$$

上式中括号中的分母对应于带相反电荷的离子的价数。这个规则叫做 Schulze-Hardy 规则。

由表 3.2 中可见：一价离子的聚沉值约在 50～150 之间；二价离子的聚沉值在 0.5～2 之间；三价离子的聚沉值在 0.05～0.1 之间。聚沉值的范围比较宽，所以该规则只表示数量级。

上述比例也仅仅是个近似关系。因为电解质的聚沉能力不但取决于反离子的价数，还取决于以下几种因素。

(1) 离子的大小

同价离子的聚沉效率虽然很接近，但仍有差别。例如一价离子按其聚沉能力的大小可排成下列顺序



$$H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$



$$F^- > IO_3^- > H_2PO_4^- > BrO_3^- > Cl^- > ClO_3^- > Br^- > I^- > SCN^-$$

上述同价离子的聚沉能力由大到小的顺序称为感胶离子序。这种顺序与其水合离子半径由小到大的顺序相同。这可能是由于离子半径越小其电荷密度越大，与胶体粒子间的距离越小，相互的静电作用越强。至于高价离子的聚沉能



定性的因素。当胶体粒子相互接近时，这两种作用相反的力的相对大小就决定了胶体的稳定性。

（1）两个球形胶体粒子之间的范德华引力

胶体粒子间可以在很长的距离内相互吸引。在 Fe_2O_3 溶胶内，平板状 Fe_2O_3 胶粒本身在水平方向上有规则地排列着，而相邻两层 Fe_2O_3 胶粒之间的厚度为 80nm 的水层。这种结构说明胶体粒子之间存在着相互作用，并且作用距离远远超过几个分子直径的范围。金属表面吸附的长链脂肪烃化合物，可以达到 100 多个分子层。玻璃表面吸附水蒸气膜的厚度为 10nm 以上，此时水蒸气压力还未达到水的饱和蒸气压。用核磁共振研究吸附在氧化铝固体表面上水膜的结构，与普通水相比有很大的不同，其他物理性也起了变化。这些现象都说明固体表面层分子的作用可以达到相当的距离。上述现象使人们推测，除范德华力外，是否还有新的作用力存在。现代科学实验表明，并不存在新的作用力，上述在相当的距离上作用着的力，实际上是二相之间的范德华力通过某种方式加合或传递而产生，其本质还是范德华力。

任何胶体粒子都是由原子或分子组成的，当两个胶体粒子相互靠近的时候，就会产生相互吸引的力，这就是范德华引力。它是物质分子之间存在的永久偶极相互作用（德拜力）、诱导偶极（诱导力）和瞬时偶极（色散力）之和，其大小与粒子间距离的六次方成反比。当两个体积相等的球形粒子相互靠近到两个球表面间的距离为 H_0（H_0 要比粒子半径 a 小得多）时，可以近似得到两粒子之间相互吸引的位能为

$$V_A = -\frac{Aa}{12H_0} \tag{3.90}$$

推导式（3.90）的过程中简化的条件较多，因此它只适用近距离的球形粒子之间的吸引力。若距离稍远，则引入的误差就相当大。式中，A 为哈马克（Hamaker）常数，与粒子的组成和性质（如单位体积内的原子数，分子极化率等）有关，约在 $10^{-20} \sim 10^{-19}$J 之间。

若用①代表溶剂、②代表固体粒子，那么粒子的聚沉过程可以模拟为



②①＋②①⟶②②＋①①

每个粒子都被一定数量的溶剂分子所包围，当胶体粒子相互接近后，生成为双粒子和双溶剂的两个独立单元。这个过程可以作为一个动力学过程来处理，过程的位能变化为

$$\Delta V = V_{11} + V_{22} - 2V_{12} \tag{3.91}$$

ΔV 为位能的增加改变量。式中每一项位能都包含相应的 Hamaker 常数。因为每一个位能项的其他条件都相同（如距离大小），仅溶质和溶质的分子性质

不同。因此位能 V 在指定其他条件下，可以用 Hamaker 常数来表示位能的大小，因此

$$A_{212}=A_{11}+A_{22}-2A_{12} \tag{3.92}$$

式中，“212”表示被溶剂隔开的两个胶体粒子；A_{212} 为有效 Hamaker 常数。

若做近似处理，设 $A_{12}=\sqrt{A_{11}}\sigma_{22}$，这种假设在溶液理论中是常见的，则

$$A_{212}=(\sqrt{A_{11}}-\sqrt{A_{22}})^2 \tag{3.93}$$

两个胶体粒子为溶剂所隔开时的吸引力一定比真空条件下的吸引力来得小。实际测定的各种物质的 Hamaker 常数，其数量级均在 10^{-20}J 左右。所以 A_{212} 大约是在 10^{-21}J 的数量级。习惯上用真空条件下的 Hamaker 常数。

若 $A_{11}=A_{22}$，则 $A_{212}=0$，即两个粒子之间的相互吸引位能 $V=0$，粒子之间的相互吸引作用消失，粒子不再聚集。变成稳定的胶体溶液要达到这种状态，只要胶体粒子与溶液相同，这时 $A_{11}=A_{22}$，溶剂化好的溶胶粒子就可以满足这一要求。

(2) 双电层的斥力

因带电胶粒所带电荷的影响，在其周围形成双电层，使 Stern 层和扩散层中的反离子浓度高于体相中的浓度。而在扩散层以外的任何一点都不受胶粒电荷的影响，因为胶粒电荷对它的作用被双电层中反离子的作用所抵消。由于这种反离子氛的“屏蔽作用”，当两粒子的扩散层不重叠时，它们之间不产生任何斥力。当两粒子的扩散双电层发生重叠时，胶粒对重叠区的作用不能被反离子氛完全屏蔽。重叠区反离子浓度增大，这样既破坏了扩散层中离子的平衡分布，又破坏了双电层的静电平衡。前一种平衡的破坏使离子自浓度大的重叠区向未重叠区扩散，从而产生渗透性的排斥力；后一种平衡的破坏引起胶粒间静电性排斥力。它们的大小与粒子的形状有关。

两平行的等同板状粒子

$$V_{\mathrm{R}}=\frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa\exp(-\kappa D)} \tag{3.94}$$

式中，V_{R} 为单位面积上的斥力势能（斥力势能规定为正值）；D 为两板间的距离。

在 Stern 双电层模型中，γ_0 的意义为

$$\gamma_0=\frac{\exp\left(\frac{ze\phi_\delta}{2\kappa T}\right)-1}{\exp\left(\frac{ze\phi_\delta}{2\kappa T}\right)+1} \tag{3.95}$$

两等同球形粒子间的斥力势能

$$V_{\mathrm{R}}=\frac{64\pi a n_0 kT\gamma_0^2}{\kappa \exp(-\kappa H)} \tag{3.96}$$

式中，a 为球粒半径；H 为两球粒间的最短距离。

(3) 胶粒间的总相互作用势能

胶粒间的总相互作用势能 V 是引力势能和斥力势能之和，即

$$V=V_{\mathrm{A}}+V_{\mathrm{R}} \tag{3.97}$$

图 3.15 是 V_{A}、V_{R} 和 V 随粒子间距离变化的示意。随胶粒间距的增大，V_{A} 下降速度比 V_{R} 缓慢得多。当胶粒间距很大时，粒子间无相互作用，V 为零。当两粒子靠近时，首先起作用的是引力势能，因而 V 为负值。随着距离缩短，V_{R} 的影响逐渐大于 V_{A}，因而 V 逐渐增大为正值，形成一个极小值，称第二极小值。但靠近到一定距离后，V_{A} 的影响又超过 V_{R}，所以 V 逐渐变小而成为负值，在 V 曲线上出现一个峰值，称为势垒。当胶粒相距极近时，由于电子云的相互作用而产生 Born 斥力势能而使 V 急剧上升，又形成一个极小值，称第一极小值。

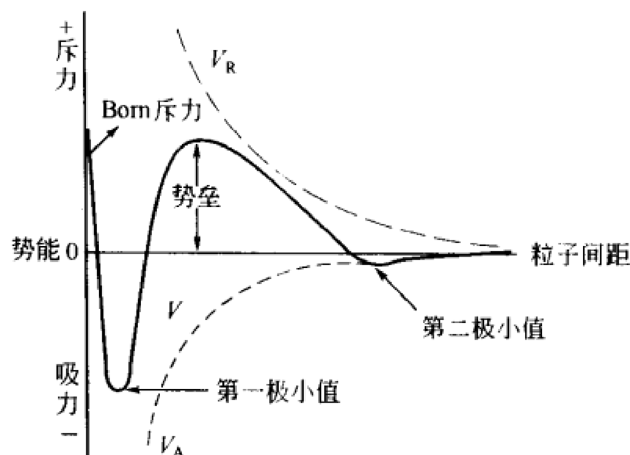


图 3.15　势能曲线

势垒的大小是胶体能否稳定的关键。粒子要发生聚沉，必须越过这一势垒才能进一步靠拢。如果势垒很小或不存在，粒子的热运动完全可以克服它而发生聚沉，从而呈现聚结不稳定性；如果势垒足够大，粒子的热运动无法克服它，则胶体将保持相对稳定。一般势垒高度超过 15kT（k 是 Boltzmann 常数，$k=1.38\times10^{-23}$ J/K）时，就可阻止粒子由于热运动碰撞而产生的聚沉。第一极小值比第二极小值低得多，当粒子落入第一极小值时，形成的沉淀紧密而稳定；而在第二极小值时，体系中形成的结构是疏松的，且是不牢固、不稳定的，外界稍有扰动，结构就被破坏，这种体系具有触变性或剪切稀释性等。

3.4.2.2　胶体的空间稳定性（steric stablility）理论[9~11]

在溶胶中加入一定量的高分子化合物或缔合胶体，能显著提高溶胶对电解质的稳定性，这种现象称为保护作用，近年来，又称之为空间稳定性。人们对高分子的稳定性认识已有悠久历史，例如，制造墨汁时就是利用动物胶使炭黑稳定地悬浮在水中。古埃及壁画上的颜色也是用酪素使之稳定的。产生稳定作用的原因是高分子化合物吸附在溶胶粒子的表面上，形成一层高分子保护膜，包围了胶体粒子，把亲液性基团伸向水中，并具有一定厚度，所以当胶体质点在相互接近时的吸引力就大为削弱，而且有了这一层黏稠的高分子膜，还会增加相互排斥力，因此增加了胶体的稳定性。

关于高分子化合物对溶胶的稳定性作用[12]，大致有以下规律。

① 具有最少量的能盖住溶胶粒子固体表面的该分子化合物才有稳定作用。显然溶胶粒子的固体含量越多，比表面越高，所需要的高分子化合物的量也相应增加。但是一旦在溶胶表面上形成了一个高分子薄层以后，过多的高分子化合物也不能再增加它的稳定性。可以用明胶加入溴化银溶胶中的例子来说明，如图 3.16 所示。若在 0.0008mol/dm^3 的 AgBr 溶胶中加入明胶，再用 0.1mol/dm^3 KNO_3 来聚沉溶胶，用光密度来代表溶胶稳定性，可见明胶用量在 10^{-3}g/100mL 时的浓度能使溶胶稳定，再多加明胶也并不能增加溶胶的稳定性。

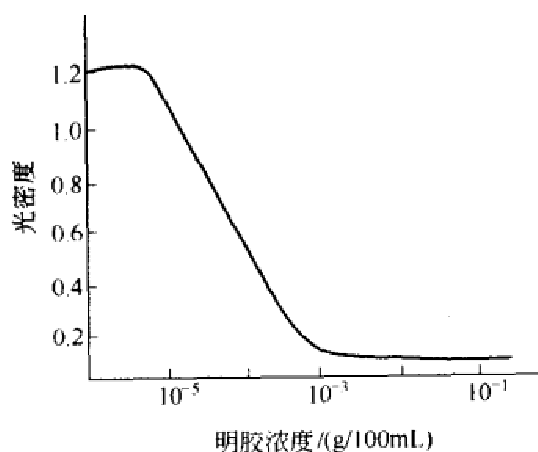


图 3.16　0.0008mol/dm^3 AgBr 用 0.1mol/dm^3 KNO_3 聚沉

② 溶胶被保护以后，它的一些物理化学性质，例如，电泳、对电解质的敏感性等，会产生显著的变化。这时体系的物理化学性质与所加入的高分子物质性质相近。例如未经保护的溴化银溶胶，它的电泳速度是溶液中 Ag^+ 浓度的函数，加入 0.1%明胶以后，电泳速度与 Ag^+ 浓度无关，而是与 pH 有关，这显然是明胶的性质。

③ 因为高分子在溶胶表面上的吸附要有一定时间，所以加的方法和混合次序对溶胶稳定性都有影响。例如先把明胶加到 $Fe(OH)_3$ 溶胶内再加 NH_4OH，不会有聚沉现象。如果将 NH_4OH 先加到明胶溶液内，再将明胶加到 $Fe(OH)_3$ 溶胶内，则立即发生聚沉，这说明明胶在 $Fe(OH)_3$ 溶胶粒子上的吸附需要一定的时间。

④ 为衡量各种高分子化合物对溶胶的稳定能力，Zsigmondy 提出“金数”

法，他规定了为保护 10mL 的 0.0006%金溶胶，在加入 1mL 10%的 NaCl 溶液后，要求在 18h 内不聚沉所需要的高分子化合物最少质量（mg）。聚沉是指金溶胶由红变蓝。以后又有人提出“红数”法，就是 100mL 0.001%的刚果红溶胶。在 0.16mol KCl 作用下，10min 内仍不变色所需要的高分子化合物的最少质量（mg）。表 3.3 中列出几种常用天然高分子化合物的保护作用。

表 3.3 天然高分子化合物的保护作用

名称	金数/mg	红数/mg	名称	金数/mg	红数/mg
明胶	0.0018	2.500	蛋白	0.15	2.000
铬蛋白钠	0.010	0.400	淀粉	25.00	20.000
血红蛋白	0.05	0.800	皂素	15.00	—

表中数据说明“金数”和“红数”仅有相对意义，例如明胶对金溶胶的稳定能力最好，但在“红数”中却属于较差的一种。显然高分子的稳定性能，常因溶胶的性质而异。所以“金数”一词没有实际价值，可是高分子化合物的保护名称却一直沿用至今。

近年来人们发现高分子化合物对溶胶来讲，不仅能对抗电解质引发的聚沉，还显著影响溶胶的其他性能。例如溶胶可以在长时间内保持粒子大小不变的抗老化性，在很宽的温度范围内保持恒定不聚沉的抗温性。这时溶胶已失去某些原有的憎液溶胶特征，如溶胶沉淀后并能自动再散开，又形成溶胶而无需对体系做功。所以这些性质的突变已不能用“保护”一词来概括了，人们认为应当用提高溶胶的空间稳定性的概念比较合适，表示不单限于对电解质的对抗。

Napper 等人对于高分子的稳定作用试图从热力学角度进行讨论[13,14]。当高分子覆盖了溶胶粒子以后，由于布朗运动，粒子间产生了碰撞。这种碰撞有两种结果：一种是斥力大于引力，溶胶仍保持原状；另一种是引力大于斥力，引起絮凝沉淀。这两种情况可以用热力学中的 Gibbs 函数来描述。第一种情况 $\Delta G_R>0$，表示体系稳定；第二种情况 $\Delta G_R<0$，表示体系不稳定。胶体粒子吸附高分子以后，希望体系稳定，就要求 $\Delta G_R>0$。已知

$$\Delta G_R=\Delta H_R-\Delta S_R \tag{3.98}$$

所以 ΔG_R 决定于 ΔS_R 和 ΔH_R，要满足 $\Delta G_R>0$，有三种方式，如表 3.4 所示。

第一种情况 ΔS_R 和 ΔH_R 都是负值，但是 ΔS_R 对 ΔG_R 的贡献超过了 ΔH_R，对体系起稳定作用的是熵，称之为熵稳定性。而第二种情况两者都是正的，是焓提供了体系的稳定作用，故称之为焓稳定性。第三种则两者对体系的稳定性均有贡献，称之为焓-熵结合型稳定性。

表 3.4 胶体的稳定方式

序号	ΔH_R	ΔS_R	$-T\Delta S_R$	ΔG_R	稳定方式
1	−	−	+▲	+	熵
2	+▲	+	−	+	焓
3	+▲	−	+▲	+	焓-熵结合

注：+，▲表示 ΔG_R 值的符号是由该项值的符号决定的。

一个体系属于何种稳定性可以通过对温度的依赖性进行区别，例如升高温度时，体系趋于稳定的属于熵稳定体系；而由焓稳定的体系恰好相反，降低温度则体系趋于稳定。如聚氧乙烯的高分子来稳定的交替就属于焓稳定体系。至于焓熵结合型的体系其稳定性与温度无关。但是在用温度来判别体系稳定性类型时，也必须要考虑到 ΔS_R 和 ΔH_R 也是温度的函数。

熵稳定的物理意义可以用类似于压缩气体的方式来描述。两个溶胶粒子相互接近时，就会压缩吸附层内的高分子，被压缩的高分子的构型熵减少，这是一个不能自发进行的过程。同时，被压缩的链节相似于被压缩的气体分子，要对另一胶粒作膨胀功，这是一个热力学自发过程，从而稳定了胶体粒子。焓的稳定性以聚氧乙烯链为例，溶胶粒子外层是聚氧乙烯链节，与水分子发生缔合作用，水分子以氢键固定在氧乙烯链上。当固体粒子相互接近时，表面上氧乙烯链会相互穿插，由于链段接触使部分水分子从链上落下来。据计算每个水分子需要 0.5kT（k 是 Boltzmann 常数，$k=1.38\times10^{-23}$J/K）的能量才能从氧乙烯链上落下来变成自由状态的水分子，这就需要从环境吸收能量。同时释放出来的水分子要比固定状态的水分子自由度大，显然不是一个自发过程，因此可溶胶稳定。

参 考 文 献

1 Layton D J. J Chem Edu, 1965, 42: 367
2 Svedberg T. Chem Rev, 1937, 20: 61
3 Sinciair D J. Optical Soc Am, 1947, 37: 475
4 Coehn A. Ann Physik, 1898, 66: 217
5 Gouy G. J Phys Chem, 1910, 9: 457
6 Chapman D L. Phil May, 1913, 25: 475
7 Stern O. Electrochem Z. 1924, 41: 441
8 (a) Derjaguin B V, Landau L. Acta Phys Chim (URSS), 1941, 14: 633; (b) Verwey E Jw, Overbeek J Th G. Theory of thestability of lyophobic colloids. Elesvier, 1948
9 Hesselink F Th, Vrij A, Overbeek J Th G. J Phys Chem, 1971, 75: 65
10 Hesselink F Th, Vrij A, Overbeek J Th G. J Phys Chem, 1971, 75: 2094
11 Hesselink F Th, Vrij A, Overbeek J Th G. J Phys Chem, 1969, 73: 3488
12 陈宗琪等. 化学通报, 1989, 4: 19
13 Napper D H. J Colloid interface Sci, 1970, 32: 106
14 Napper D H, Trans Faraday Soc, 1968, 64: 1701

第4章　高分子溶液

高分子溶液的溶质分子大小通常在胶体分散体系的范围内，所以高分子溶液一直是胶体化学研究的重要内容之一。例如，天然的蛋白质溶液和明胶溶液等，都具有扩散缓慢、不能穿过半透膜等溶胶的基本物理化学特性。因此早期把高分子溶液称为亲液溶胶。随着胶体化学研究的发展，人们发现高分子溶液与溶胶存在着本质上的差别。如高分子化合物能自动溶解在溶剂中，溶胶粒子不会自动分散在分散介质中；高分子溶液是均相体系，无明确界面，属热力学稳定体系，而溶胶则是多相体系，属热力学不稳定体系；高分子溶液的黏度比溶胶大得多；高分子溶液的 Tyndall 效应很弱而溶胶的很强等。所以，高分子溶液的研究方法和内容与溶胶体系有所不同。高分子溶液的溶质是大分子化合物，其许多性质不同于低分子溶液，所以低分子溶液的热力学理论也不能直接用于高分子溶液。本章主要介绍高分子溶液特有的一些物理化学性质[1]。

4.1　高分子溶液的形成

4.1.1　高分子化合物的溶解规律

高分子化合物的溶解过程，可分为溶胀和溶解两个阶段。由于高分子与溶剂分子的大小相差悬殊，使得它们分子运动速度的差别很大。溶剂分子小，运动速度快，能较快地渗入高分子化合物中，使其体积膨胀，这个过程称为溶胀。随着溶胀的进行，高分子链间作用力逐渐减弱，最终导致高分子均匀地分散在溶剂中，这个过程称为溶解。非极性晶态的高分子化合物，在室温下很难溶解。一般需要升温至接近高分子化合物熔点，使晶态的高分子化合物变为非晶态时，才会逐渐溶解。而极性的晶态高分子化合物，一般在室温下就能溶解在极性溶剂中。交联聚合形成的高分子化合物，由于相互交联的链间的相互作用，在溶剂中只能溶胀而不能溶解，这种溶胀称为有限溶胀。

高分子化合物的溶解度与其分子量有关，分子量越大，溶解度越小，反之亦然。因此，选择合适的溶剂，是制备高分子溶液的关键。这方面至今仍无统一的规律可循。在长期的实践中，人们总结出了选择溶剂的两条经验规则，第一条叫做“极性相近”原则，即极性的高分子化合物易溶于极性溶剂中，非极性高分子化合物则易溶于非极性溶剂中；第二条叫做“溶度参数相近”原则，高分子化合物和溶剂的溶度参数越接近，则越容易溶解。所谓溶度参数是指化

合物的内聚能密度的平方根。许多高分子化合物及溶剂的溶度参数，需要时可查有关专著。

4.1.2 混合熵和混合焓

高分子化合物的溶解过程中，分子混乱度增加，因而体系的熵值增加，即混合熵（ΔS_m）大于零。另一方面，高分子链是由许多重复单元组成的，并具有一定的柔顺性，每个分子本身又可采取多种构象，所以高分子溶液中分子的排列方式比分子数目相同的小分子溶液的排列方式多得多，这就意味着溶解过程中，高分子溶液的混合熵远大于小分子理想溶液的混合熵。

通常情况下，由于溶剂分子之间、高分子重复单元之间以及溶剂与重复单元之间的相互作用都不相等，所以高分子溶液的混合热（ΔH_m）一般也不等于零。因此，高分子溶液一般与理想溶液有很大偏差，只有在某些特殊条件或浓度趋于零时，才呈现理想溶液的性质。

为了得到高分子溶液的混合熵和混合热，Flory-Huggins 提出了高分子溶液的溶剂晶格模型。该模型认为，如果一个高分子化合物的分子中有 n 个链节，每个链节的体积与溶剂分子的体积相等。将高分子溶液当作一个规则晶格，每个晶格质点既可以是一个溶剂分子，也可以是一个高分子的链节。根据统计热力学原理，可以得到高分子溶液的混合熵和混合热。

混合熵为
$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln\phi_1 + n_2 \ln\phi_2) \tag{4.1}$$

混合热为
$$\Delta H_m = RT x_1 n_1 \phi_2 \tag{4.2}$$

式中，n_1 和 n_2 分别是体系中溶剂和高分子的物质的量；ϕ_1 和 ϕ_2 分别是溶剂和高分子的体积分数；x_1 是 Huggins 参数，是一个与高分子和溶剂混合时相互作用能有关的参数。

x_1 可由第二维利系数求得，两者的关系为

$$A_2 = \left(\frac{1}{V_1 \rho_2^2}\right)\left(\frac{1}{2} - x_1\right) \tag{4.3}$$

式中，A_2 是第二维利系数；V_1 是溶剂的摩尔体积。

$x_1 = \dfrac{1}{2}$时，$A_2 = 0$，此时高分子溶液的性质符合理想溶液性质，这时的温度称为 θ 温度，这时的溶剂称为 θ 溶剂。

4.2 高分子化合物的分子量

4.2.1 平均分子量和分子量分布

低分子化合物是以一个个的单个分子存在的，而高分子化合物则不同，高分子化合物的分子是由许多叫做重复单元的链节连接而成的。例如天然橡胶

（聚异戊二烯）的分子是由几千个—C_5H_8—单元连接而成。结构复杂的生物大分子，像蛋白质分子，是由十几种小分子的氨基酸结合而成。高分子化合物分子中所含重复单元的数目叫做聚合度。在小分子经聚合或加成形成高分子的过程中，不可能控制使每个分子都有相同的聚合度。因此绝大多数的高分子化合物是不同聚合度的同系物的混合物。所以，每种高分子化合物都具有一定的分子量分布，其分布情况取决于它的合成条件。由此看来，绝大多数的高分子化合物的分子量是不均匀的。因此，要确定高分子化合物的分子量必须首先准确测定高分子的分子量分布，这项工作是一项十分复杂的工作。因此，通常条件下，常用高分子化合物的平均分子量来反映高分子化合物的某些特性。通常高分子化合物的平均分子量，是用统计平均方法得到，依所用统计平均方法的不同，所得的平均分子量也有不同的含义。

若一个高分子化合物样品的重量为 W(g)，其中分子量为 M_1 的，有 $n_1$mol，重量为 w_1；分子量为 M_2 的，有 $n_2$mol，重量为 w_2……依次分子量为 M_i 的，有 n_i mol，重量为 w_i，其摩尔分数 $X_i=\frac{n_i}{\sum n_i}$。

那么，则有不同的平均分子量的表示法，如表 4.1 所示。

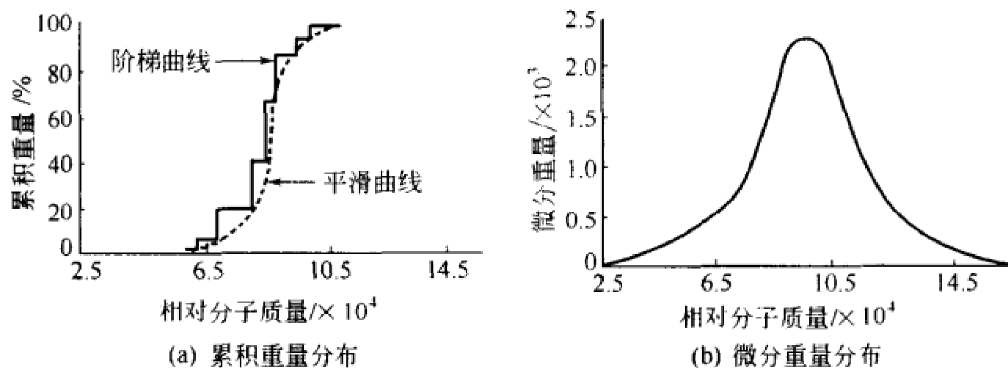
表 4.1　各种平均分子量及测定方法

平均分子量种类	数学表达式	测定方法
数均分子量$\overline{M}_n$	$\overline{M}_n=\sum X_iM_i=\frac{\sum w_i}{\sum(w_i/M_i)}=\frac{\sum n_iM_i}{\sum n_i}$	冰点降低法，沸点升高法，渗透压法，端基滴定法
重均分子量$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w=\sum W_iM_i=\frac{\sum W_iM_i}{\sum W_i}=\frac{\sum n_iM_i^2}{\sum n_iM_i}$	光散射法
Z 均分子量$\overline{M}_Z$	$\overline{M}_Z=\frac{\sum Z_iM_i}{\sum Z_i}=\frac{\sum W_iM_i^2}{\sum W_iM_i}=\frac{\sum n_iM_i^3}{\sum n_iM_i^2}$	超离心法
黏均分子量$\overline{M}_\eta$	$\overline{M}_\eta=[\sum W_iM_i^\alpha]^{1/\alpha}=\left[\frac{\sum W_iM_i^\alpha}{\sum W_i}\right]^{1/\alpha}=\left[\frac{\sum n_iM_i^{(\alpha+1)}}{\sum n_iM_i}\right]^{1/\alpha}$	黏度法

表 4.1 中，$i=1\sim\infty$，X_i 和 W_i 分别代表分子量为 M_i 的分子在高分子化合物中所占的摩尔分数和重量分数；n_i 和 w_i 分别代表分子量为 M_i 的高分子的物质的量和重量；α 是 Mark-Houwink 公式中的常数。当 $\alpha=1$ 时，$\overline{M}_\eta=\overline{M}_w$；通常 $0<\alpha<1$，那么$\overline{M}_n<\overline{M}_\eta<\overline{M}_w$。

若样品中高分子化合物分子都是单聚体，那么，$\overline{M}_n=\overline{M}_w=\overline{M}_\eta=\overline{M}_Z$；如果是一系列聚合度不同的同系物分子，则$\overline{M}_n<\overline{M}_w<\overline{M}_\eta<\overline{M}_Z$。分子的大小越不均匀，这 4 种平均分子量之间的差别也越大。

分子量的多分散性可用分子量分布来描述。常见的有累积重量分布、微分重量分布或微分数量分布，见图 4.1。



(a) 累积重量分布　　(b) 微分重量分布

图 4.1　某聚苯乙烯样品的分子量分布曲线

此外，也可用多分散性系数 d 表征分子量的多分散性，即

$$d=\overline{M}_w/\overline{M}_n \tag{4.4}$$

d 值越大，多分散性越大，分子量分布越宽。通常 d 值在 1.5～20 之间。

4.2.2　溶液的黏度和高分子的大小

高分子在其溶液中，以无规线团的形式存在。因为高分子长链之间有相互作用、无规线团占有的体积较大以及溶剂化作用等原因，使溶液流动时的内摩擦力较大，因而高分子溶液的黏度比溶胶大得多。为研究各种因素对黏度的贡献，定义了几种黏度，见表 4.2。

表 4.2　几种黏度的定义

名　称	定　义	含　义
相对黏度	$\eta_r=\eta/\eta_0$	溶液黏度与溶剂黏度的比值
增比黏度	$\eta_{sp}=(\eta-\eta_0)/\eta$ $=\eta_r-1$	溶液黏度比溶剂黏度增加的百分数，代表溶质对黏度的贡献
比浓黏度	η_{sp}/c	单位浓度的溶质对黏度的贡献
特性黏度	$[\eta]=\lim\limits_{c\to 0}(\eta_{sp}/c)$	单个溶质分子对黏度的贡献

稀高分子溶液的黏度与其浓度的关系符合 Huggins 经验式

$$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+k'[\eta]^2c \tag{4.5}$$

和 Kraemer 经验式

$$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-\beta[\eta]^2c \tag{4.6}$$

式中，k'和 β 是常数，且 $k'+\beta=1/2$。

以上两式表明，以 η_{sp}/c 对 c 作图和 $\ln\eta_r/c$ 对 c 作图，可得两条直线，截距均为 $[\eta]$。

特性黏度 $[\eta]$ 描述单个粒子对黏度的贡献，与粒子大小有关。$[\eta]$ 与高分子分子量 M 之间的关系符合 Mark-Houwink 经验式

$$[\eta]=kM^{\alpha} \tag{4.7}$$

式中，k 和 α 均为常数，与高分子和溶剂的性质有关，一般 α 在 0.5～1 之间。

高分子溶液中无规线团的大小可用具有统计意义的均方根末端距 $\langle h^2\rangle^{1/2}$ 和均方根回转半径 $\langle R^2\rangle^{1/2}$ 表征，两者的关系为

$$\langle R^2\rangle=\frac{1}{6}\langle h^2\rangle \tag{4.8}$$

$$[\eta]=\phi\frac{\langle R^2\rangle^{3/2}}{M} \tag{4.9}$$

则

$$[\eta]=\phi'\frac{\langle h^2\rangle^{3/2}}{M}$$

式中，ϕ' 和 ϕ 均为常数，ϕ 值约为 2.1×10^{21}。

黏度法可以测高分子的分子量和分子尺寸，因而是高分子溶液重要的研究方法之一。

4.2.3 分子量的测定方法

分子量的测定方法很多，如端基滴定法、沸点升高法、冰点降低法、渗透压法、光散射法、黏度法和超离心法等。高分子化合物的分子量是利用高分子溶液的某些性质与分子量之间的数学关系而得到的。其中利用高分子溶液的渗透压、冰点降低等性质的依数性，所测得的是数均分子量；利用与溶液中分子的重量有关的性质测得的是重均分子量。表 4.3 中列出了几种常见的高分子化合物的分子量的测定方法。

表 4.3 高分子化合物的分子量的测定方法

测定方法	适用相对分子质量范围	分子量统计意义
端基滴定	$<3\times10^4$	$\overline{M}_n$
沸点升高和冰点降低	$<3\times10^4$	$\overline{M}_n$
渗透压	$10^4\sim10^6$	$\overline{M}_n$
光散射	$10^4\sim10^7$	$\overline{M}_w$
超离心沉降及扩散	$10^4\sim10^7$	$\overline{M}_w$ 或 $\overline{M}_Z$
黏度法	$10^4\sim10^7$	$\overline{M}_\eta$

除端基滴定外，这些方法都是根据高分子稀溶液性质确定的。因为这样可

以接近于理想溶液条件，便于计算。黏度法适用的分子量范围广，方法简便，但是不能直接测定分子量，需用其他测定分子量的方法来校正黏度与分子量之间的关系式。有关渗透压法和超离心法在后面将做重点介绍。

4.3 溶液中的高分子化合物

4.3.1 溶液中的高分子形态

高分子溶液的性质不仅与高分子化合物的分子量有关，而且与分子的形态密切相关。无论是天然的还是人工合成的高分子多数是直链形化合物；有些高分子在长的主链上还带有支链，支链的发展可得到三维网络状结构。网络状结构的高分子不易溶解，不能形成高分子溶液，所以这里只讨论链形的高分子溶液。

(1) 分子链的柔性和刚性

若将相对分子质量为 1×10^5 的链形聚乙烯分子拉直，所得到的将是一根粗细为 0.5nm，长度为 900nm 的细丝。除去外力后，它会自动蜷曲成线团形。事实上高分子都是蜷曲的，如图 4.2(a) 所示。分子链柔性越好，蜷曲程度越大，越容易成无规线团；分子链刚性越好，越不容易蜷曲，极端情况就成为棒形，如图 4.2(b) 多核苷酸和螺旋状多肽都是简单的螺旋状结构，溶液的物理性质是由棒的长度和半径所决定的。

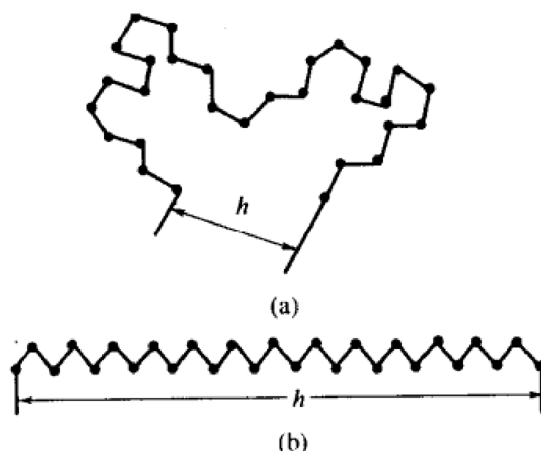


图 4.2 大分子的结构形态和末端矩

柔性高分子链的 C—C 链可以绕着固定键角（109°28′）不断地内旋转，据计算乙烷分子在 27℃时每秒内，其构型的变化达 $10^{11}\sim10^{12}$ 次。因此含有千百个 C—C 键的长链大分子，可以有许多不同的形态，这些形态每时每刻都在变化着，各种构象的机遇是不等的。大分子成直线构象的概率最小，呈蜷曲构象的概率最大，概率最大的线团形为无规线团。

(2) 影响柔顺性的因素

影响因素既有内因也有外因。凡是主链结构、取代基等均属内因。外因是指环境的影响，如温度、溶剂以及添加剂等。

一般说来，只有碳氢的链柔性较好，原子间的作用力较小，不阻碍 C—C 键的内旋转。若高分子链上存在极性的取代基，如—Cl、—OH、—CN、

—COOH等，彼此间作用力比较强，C—C键的内旋转受到阻碍，分子链就显出较强的刚性。如果取代基相距比较远，不发生相互作用，那么分子链仍然是比较柔顺的；如果分子的侧链之间相互作用较强，如氢键，大分子会缠绕成紧密的球形构象，如球蛋白就是一个典型，还有一些并不完全是球形，而是长圆形或扁圆形的椭球体。

除了链的自身柔顺性外，高分子形态还受到溶剂的支配，这实质上是反映了溶剂化的能力。若溶剂和高分子间的作用力强，超过链节间的内聚力，就能使高分子线团舒展松弛，这样的溶剂称为良溶剂；如果溶剂和高分子之间的作用力不大，分子的内聚力较强，则高分子线团紧缩，这种溶剂成为不良溶剂。

对于聚电解质，即高分子电解质，如蛋白质、部分水解的聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠等，其分子形态还与介质的 pH、外加盐的类型和浓度等因素有关。如明胶在等电点时，分子比较蜷曲，而在等电点两侧的酸性和碱性介质中，明胶分子比较舒展。

(3) 链段

链段就是在高分子化合物的主链上能独立运动的小单元。从力学的角度看，高分子长链本身可以看作是一个能独立运动的单元，而长链内又包含许多小的独立运动单元，即链段。高分子化合物的这种运动双重性，是小分子所没有的。在高分子主链上任何一个单键的内旋转，必然影响到相邻的链节，而对距其较远的链节影响要小得多，甚至没有影响。链段的长度决定高分子链的柔顺性，链段愈短，则在一定长度的链上包含的独立运动单元愈多，高分子必然能很好地蜷曲，因此表现出良好的柔顺性；反之，链段愈长，相同长度的主链上包含的独立运动的单元少，分子的刚性就愈大。可以想像，若链段和链节一样长，这时分子链的柔顺性达到最理想状态；如果链段与整个高分子链一样长，则分子链呈现刚性，并达到极限，如图 4.2(b) 所示。一般高分子链介于上述两者之间，具有几个或几十个链段，每个链段含有几十个到几百个链节。

4.3.2 溶液中高分子的大小和链节的分布

天然的或合成的高分子化合物多数是线型的，链节的柔顺性处在聚结线团与完全疏松伸展的线团之间。为了描述溶液中分子的形态，这里假定每个大分子的分子质量都相等，结构线型、链的长度和结构都相同。在图 4.2 中，每条直线代表链长，每个点代表链节的结构单元。若假定每个分子共有 z 个结构单元，且每个结构单元都是相同的，以 z 代表键数，那么，只有像聚乙烯一类的简单结构的高分子，才可能 $z=p$，而不包括聚苯乙烯类的结构单元多样的高分子化合物。通常是由平均末端距和平均回转半径的数值来定量说明大分子的形态。

(1) 平均末端距 h_{av}[2]

是指伸展在空间的、高分子链两端之间的距离的均方根，若 h 为无规线团的两个末端之间的直线距离，如图 4.2 所示。

① 对于理想情况

$$h_{av}^2=\beta^2\frac{M}{M_0} \tag{4.10}$$

式中，β^2 为高分子特性常数，它与溶剂性质无关，仅代表高分子链的相对构象，但是与温度有关，因为分子的内旋自由度依赖于温度；M_0 为结构单元的质量；M 是高分子的分子量。

以上讨论的是理想情况，溶剂与分子链节之间、链节与链节之间以及大分子之间的作用力均不予考虑，每个链节类似于理想气体的分子。事实上高分子溶液与理想溶液相差甚远，一般用浓度接近于零的方法来得到所谓“理想溶液”状态。然而，在浓度很稀时，只能减少溶质分子之间的吸引力，而无法消除两个重要的非理想因素：a. 链节之间的相互吸引力；b. 高分子溶质占有体积。虽然每个结构单元都作为几何质点处理，但大分子总是会占有一定体积。所以不能用低分子的理想溶液的概念来处理大分子溶液。

经实验发现，当温度升高时，高分子的溶剂化程度增高，链节的运动增强。而高分子链节之间的吸引力随着温度升高而减弱。如果把占有体积看作分子之间的相互排斥力，那么对于某种体系在某一温度下，必然使两个效应正好相互对消，即吸引力等于排斥力。这时高分子溶液表现出理想性行为，此温度称为 θ 温度。除了温度之外，其他条件（如溶剂性能等）也能使高分子溶液具有理想性质，这些条件称为 θ 条件。所以高分子溶液的理想条件是：链节间的相互吸引所引起的偏差恰好与所占有体积的偏差相互抵消的结果。θ 条件简化了高分子溶液的处理，为研究高分子溶液找到了一条方便的途径。

② 对于非理想溶液情况，可引入一经验常数 α，则

$$h_{av}^2=\alpha^2\beta^2\frac{M}{M_0} \tag{4.11}$$

由式（4.11）可知，$\alpha=1$ 是理想溶液。若 $\alpha>0$，大分子在溶液中完全伸展，溶剂分子与高分子链节之间吸引力大于链节本身引力，称之为良溶剂。在不良溶剂中分子链节之间的吸引力占优势，分子呈紧密线团，此时 $\alpha<1$，这种溶液是不稳定的，容易分成两相。

(2) 平均回转半径 R_G

$$R_G=\alpha^2\beta^2\frac{M}{6M_0} \tag{4.12}$$

从式（4.12）看出，平均回转半径与溶质性质和分子量大小都有关。平均

回转半径是表征高分子在溶液中形态的基本参数，可以通过光散射等方法测得。

(3) 链节分布

链节分布是指大分子的各种构型的概率分布，即在大分子的末端距 h 和 $(h+\mathrm{d}h)$ 之间链节出现的概率 $W(h)\mathrm{d}h$。这里假设高分子链节之间、链节与溶剂分子之间的相互作用都可不予考虑，大分子中所有的键都可自由地旋转，不受任何约束。高分子链节出现在末端距 h 和 $(h+\mathrm{d}h)$ 之间的概率为

$$W(h)\mathrm{d}h=4\pi\left(\frac{3}{2\pi\overline{h}^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3h^2}{2\overline{h}^2}\right)h^2\mathrm{d}h \tag{4.13}$$

在溶液中，高分子的形态分布是定量研究高分子絮凝、高分子吸附、高分子分散的基础。

4.4 高分子溶液的渗透压

4.4.1 渗透现象和渗透压

(1) 渗透现象

要了解渗透现象，首先需了解什么是扩散。在一烧杯水中滴上一滴蓝墨水，发现整杯水很快就变成蓝色；在盛有浓盐水的杯子中，再加一层清水，不久整杯水都有咸味。这种物质由高浓度区域向低浓度区域的运动，就是人们所熟悉的扩散。

为了说明什么是渗透现象，首先看下面一个实验。将一玻璃管的下端敷一半透膜，里面盛上蛋白质的水溶液。然后，将半透膜端浸入盛水的烧杯中。实验开始时，半透膜内溶液的液面与膜外溶剂的液面相平。不久，发现玻璃管内液面会逐渐上升。待玻璃管中的液柱产生的静压强足够大时，玻璃管中的液面就停止上升。这一实验现象可以这样来说明，半透膜是一种能让某些离子和分子选择性透过的多孔薄膜。常用的半透膜由动物的肠衣、硫酸纸、火棉胶等；生物体内的细胞膜、毛细血管壁也都是生物半透膜。当蛋白质的溶液和纯溶剂水之间隔一半透膜时，蛋白质分子不能穿过半透膜，水分子可以穿过半透膜从纯水一侧进入溶液一侧，这种水分子穿过半透膜从纯水一侧进入溶液一侧的现象，称作渗透或渗透现象。由此可见。产生渗透现象，必须具备两个条件：一是要有半透膜存在；二是半透膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等（即半透膜两侧存在浓度差)。如一侧是纯水，而另一侧是溶液，或两侧是浓度不同的溶液。渗透的方向总是趋向于缩小溶液的浓度差。

(2) 渗透压

渗透压的存在和含义可用如图 4.3 所示的装置来说明，用一半透膜将容器

分成两个池，一边放溶剂，另一边放溶液。溶剂会穿过半透膜渗透到溶液池中。使溶液池中的液面上升，而溶剂池的液面下降，随之产生的静压强，反过来会阻止溶剂分子向溶液一侧渗透。当两者的液面差达到一定值时，溶剂分子进出半透膜的速度就会相等，即达到渗透平衡，渗透平衡时两边液体的压力差，就叫做渗透压。用 π 来表示。

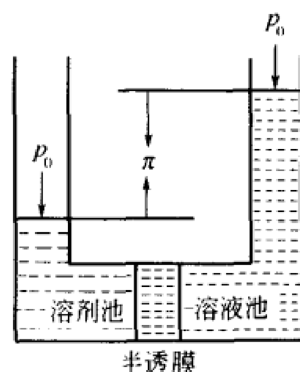


图 4.3　渗透压原理示意

历史上菲费尔（Pfeffer）对溶液渗透压与浓度和温度的关系，做了大量的研究工作。1877 年他得出了两点结论，一是当温度一定时，难挥发性非电介质稀溶液的渗透压与溶液的浓度成正比，即 $\pi \propto C$；二是当溶液浓度一定时，难挥发性非电介质稀溶液的渗透压与绝对温度成正比，即 $\pi \propto T$。1886 年范特荷夫（Vant Hoffer）用热力学的方法得到了理想溶液的渗透压公式

$$\pi = CRT$$

式中，π 为溶液的渗透压；C 为溶液的物质的量浓度；T 为绝对温度；R 为气体常数。

此方程与气体方程十分相似，R 的数值也完全一样。但溶液的渗透压与气体压力在本质上并无相同之处。由 Vant Hoffer 公式可知，一定温度下，稀溶液的渗透压的大小与单位体积中所含溶质的粒子数（分子数与离子数）成正比，而与溶质粒子的性质和大小无关。在非电解质溶液中，由于非电解质分子不发生电离，对渗透压的产生起作用的粒子就是非电解质的分子。因此在一定温度下，只要两种非电解质溶液的物质的量浓度相等，它们的渗透压必然相等。对于电解质溶液来说则不同，电解质的分子在溶液中能电解成离子，使得单位体积的溶液中所含溶质粒子的数目，比相同浓度的非电解溶液的多，因而渗透压也比相同浓度的非电解质溶液的大。例如 0.3mol/dm^3 氯化钠溶液的渗透压是 0.3mol/dm^3 蔗糖溶液的渗透压的两倍。

Vant Hoffer 公式也可以写成

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} \tag{4.14a}$$

式中，c 是质量浓度，kg/dm^3；M 是溶质分子量。

式（4.14a）是理想溶液的渗透压公式。高分子溶液的渗透压与理想溶液有偏差，可用浓度的幂级数展开式来表示

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \Lambda\right) \tag{4.14b}$$

式中，A_2、A_3…分别为第二、等三……维利系数。

高分子化合物的分子量是不均匀的，所以渗透压应当是一系列分子量不同的同系物对渗透压的贡献之和

$$\pi = RT\sum_i\left(\frac{c_i}{M_i}\right) \tag{4.14c}$$

因为溶液的总浓度 $c = \sum_i c_i$，故

$$\pi = RT\,\frac{c\sum_i \frac{c_i}{M_i}}{\sum_i c_i} \tag{4.14d}$$

根据数均分子量的定义，则有$\frac{\pi}{c}=\frac{RT}{\overline{M}_n}$

$$\frac{\pi}{c}=\left[\frac{1}{\overline{M}_n}+\overline{A}c^2+\cdots\right] \tag{4.14e}$$

式中，$\overline{A}$是平均维利系数，代表高分子溶液的非理想性。

对高分子稀溶液，忽略 c^2 以后各项，则

$$\frac{\pi}{c}=RT\left(\frac{1}{\overline{M}_n}+A_2 c\right) \tag{4.14f}$$

测定不同 c 下的 π，以$\frac{\pi}{c}$对 c 作图，由外推到$\frac{\pi}{c}\rightarrow 0$ 处的截距$\frac{RT}{\overline{M}_n}$可求得 $\overline{M}_n$，由直线的斜率 RTA_2 可求 A_2。A_2 既可以反映高分子链节间、链节与溶剂分子间相互作用的程度，又可以反映高分子溶剂化的程度。$A_2>0$ 时，溶剂为良溶剂；$A_2<0$ 时为不良溶剂；$A_2=0$ 时为 θ 溶剂，这时的高分子溶液表现为理想溶液。

4.4.2 聚电解质的渗透压——唐南（Donnan）平衡

前面讨论的渗透压，仅限于那些不带电荷的高分子化合物。对于那些带电荷的高分子化合物（即那些聚电介质）情况要复杂得多。许多天然的生物大分子，大多数是聚电解质。例如蛋白质、核糖核酸都是聚电解质。在研究聚电解质的渗透现象时，必须考虑电解质的电离作用。如某种蛋白质的钠盐(R^-Na^+)溶液中，蛋白质的钠盐分子在溶液中会发生电离。



$$R^-Na^+ \longrightarrow R^- + Na^+$$

若用半透膜将这种蛋白质的钠盐溶液和另一种小分子 NaCl 的溶液隔开，而且半透膜只允许 Na^+ 和 Cl^- 穿过。开始时膜内侧的 Na^+ 离子虽然可以穿过半透膜，但由于不能透过半透膜的 R^- 离子的静电吸引，膜内侧的 Na^+ 不能进入膜的外侧。为了保持电解质溶液的电中性，膜外侧的小分子电解质 NaCl 成

对地穿过半透膜而进入内侧。这样就会产生膜两侧小分子电解质离子的不均匀分布，这种现象称为膜平衡现象。因为科学家唐南最早发现和研究了这种现象，所以又叫唐南平衡。达到平衡时同一组分在膜两侧的化学位相等。

$$\text{即}\ \mu_{NaCl}(\text{内})=\mu_{NaCl}(\text{外}) \tag{4.15}$$

$$\text{或}\quad aNa^{+}aCl^{-}=a'Na^{+}a'Cl^{-}\quad \text{即}\quad \frac{aNa^{+}}{a'Na^{+}}=\frac{a'Cl^{-}}{aCl^{-}} \tag{4.16}$$

若开始时，膜内蛋白质的钠盐 $R^{-}Na^{+}$ 的物质的量浓度为 m_1、膜外小分子电解质 NaCl 的物质的量浓度为 m_2、由膜外进入膜内的 NaCl 的物质的量浓度为 x，由图 4.4 所示，那么，渗透平衡时，由膜外进入膜内的 NaCl 浓度 x 为

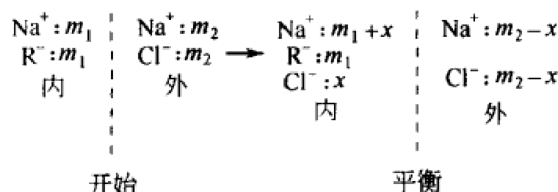


图 4.4 Donnan 平衡示意

$$x=\frac{m_2^2}{m_1+2m_2} \tag{4.17}$$

膜内与膜外的 NaCl 浓度之比为

$$\frac{[NaCl]_{\text{膜外}}}{[NaCl]_{\text{膜内}}}=\frac{m_2-x}{x}=1+\frac{2m_1}{m_2} \tag{4.18}$$

式 (4.18) 说明：①由于不透过半透膜的聚离子的存在，平衡时膜内外的 NaCl 浓度不相等，因而将产生一附加渗透压，此即 Donnan 效应；②当 $m_1 \gg m_2$ 时，NaCl 几乎都在膜外；③当 $m_1 \ll m_2$ 时，NaCl 在膜两边的分布是均匀的。

Donnan 平衡时，膜内外浓度差引起的总渗透压为

$$\pi=\frac{RT}{1000}\{m_1+[Na^{+}]_{\text{膜内}}+[Cl^{-}]_{\text{膜内}}-[Na^{+}]_{\text{膜外}}-[Cl^{-}]_{\text{膜外}}\} \tag{4.19}$$

用聚电解质的质量浓度 $c(kg/cm^3)$ 代替物质的量浓度 m_1，

$$c=\frac{m_1M}{1000} \tag{4.20}$$

设 $[Na^{+}]_{\text{膜内}}=y$，经推导、整理得

$$\frac{\pi}{c}=RT\left(\frac{1}{M}+\frac{1000^{z2}c}{4yM^2}+\Lambda\right) \tag{4.21}$$

略去 c 的高次项，得

$$\frac{\pi}{c}=RT\left(\frac{1}{M}+\frac{1000^{z2}c}{4yM^2}\right) \tag{4.22}$$

以 $\frac{\pi}{c}$ 与 c 对绘得直线，由外推截距可求 M。注意，c 为聚电解质质量浓度

时，所求 M 为聚电解质分子量；而 c 为聚离子（P^{z-}）质量浓度时，M 为聚离子的分子量。这可由式（4.20）看出。对比式（4.16）和式（4.22）可得，$A_2=\frac{1000^{z2}}{4yM^2}$，这是由 Donnan 效应引起的。

由以上讨论，可知消除 Donnan 效应的措施：①增加小分子电解质的浓度；②降低聚电解质溶液的浓度；③对两性聚电解质，如蛋白质，可将其调至等电点附近，以减少电荷量。

4.4.3 渗透压的测量

通常有以下三种测量方法。

（1）渗透压平衡法

将渗透压计装满溶液，然后在恒温下静置一段时间，直到毛细管中液柱达到平衡时为止，记下液柱差值，减去毛细管升高校正值就是渗透压值。此法设备简单方便，可用一系列渗透压计同时进行。其缺点是测定时间过长。

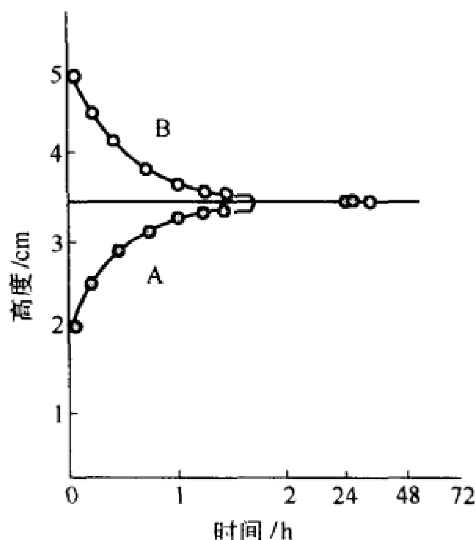


图 4.5 升降中点法测定渗透压
A—上升；B—下降

（2）升降中点法

先将溶液液面提高到距其渗透平衡以上 Δh 处，在到达平衡过程中液面逐渐下降，记录各个时间的液柱高度，然后对时间作图，可以得到下降曲线 B，见图 4.5。再将液面调节到液面平衡值以下 Δh 处，则在平衡过程中液面逐渐上升，得到上升曲线 A，将两曲线中对应于同一时间的点连接起来求其中点。中点水平线的液柱高度即为渗透平衡高度。此法优点是精确度高，无需等待渗透平衡，可节省时间，其缺点是设备较复杂。

（3）速率中点法

在溶液上面外加压力 p，使溶剂透过半透膜的速率正好等于零，这时从压强 Δh，即得渗透压。此法优点是精确度高，无需等待渗透平衡，可节省时间，其缺点是设备较复杂。

从渗透压法测得的相对分子质量是数均分子量。对未分级的高分子样品，主要反映的是试样的低分子质量部分。倘若半透膜对相对分子质量较小的高分子有不同程度的渗透性，那么选用不同的半透膜，测得的$\overline{M}_n$ 可能相差很大。

总之，渗透现象在自然界相当普遍，应用很广，例如胶体净化、人工肾脏、挂生理盐水维持细胞膜两边的正常渗透压值，从而维持生命。用反渗透技

术使海水淡化，浓缩果汁和处理废水等。

参 考 文 献

1 Van Holde K E. Physical Biochemistry. New York: Pretice-Hall INC, 1971

2 Anford C T. Physical Chemistry of Macromolecules. New York: John Wiley Inc, 1961. Chap 3

第5章 表面活性剂

5.1 表面活性剂的结构和分类[1,2,3]

5.1.1 表面活性和表面活性剂的定义

表面活性剂的英文通常用 surfactant，surface-active agent 和 amphiphiles 来表示，其中 amphiphiles 具有更为广泛的意义，汉语译为“两亲分子”。在给出表面活性剂的严格定义前，首先讨论一下表面活性剂的发展。表面活性剂科学是一门古老而年轻的学科。说它古老是因为为人们所熟知的表面活性剂之一的肥皂，已经有几千年的历史。目前人们每天都要使用的日用化学品是合成表面活性剂，合成表面活性剂在工业上广泛用作“助剂”，有很高的实用价值和很重要的理论意义。为了对表面活性剂有一个明确的认识，首先给出该领域研究中的一些实验结果，以便更好地理解其定义和科学意义。

图 5.1 中，(a) 是表面活性剂在界面上的吸附；(b) 是表面活性剂浓度超过 cmc（此值为表面活性剂的临界胶束浓度，critical micelle concentration）后形成的最初级的胶束聚集体；(c)、(d)、(e)和(f)分别是在适宜的条件下，表面活性剂在体相中形成的层状（lamellae）、海绵状（sponge phase，L_3-phase）、单双层囊泡（unilamellar vesicles）和多双层囊泡（multilamellar vesicles）聚集体。由图 5.1 的聚集体结构可以认识到表面活性剂具有两个重要性质：①表面活性剂吸附在表（界）面上，具有改变表（界）面张力的能力；②当其浓度超过一定的值时，表面活性剂在体相溶液中会形成各种有序聚集体[1]，从而使溶液表现出一系列的功能性质。因此，表面活性剂可以定义如下：表面活性剂是这样一类物质，它能吸附在溶液的表（界）面上，具有极高地降低表（界）面张力的能力和效率；在其浓度高于一定值（此值通常被称为表面活性剂的临界胶束浓度，critical micelle concentration，cmc）后，在体相溶液中形成各种有序的功能聚集体。表面活性剂的这些特性不仅在生产和生活中有重要应用，而且与生命活动中的一系列现象密切相关，因而受到广泛的重视。多分子多层次的分子有序聚集体研究具有重要意义，如应用有序聚集体的理论模型来研究模拟生命现象中的某些物理和化学变化过程以及药物释放等。因此，两亲分子有序聚集体研究是胶体与界面化学家、凝聚态物理学家、纳米材料科学家和生命科学家十分感兴趣的研究领域。

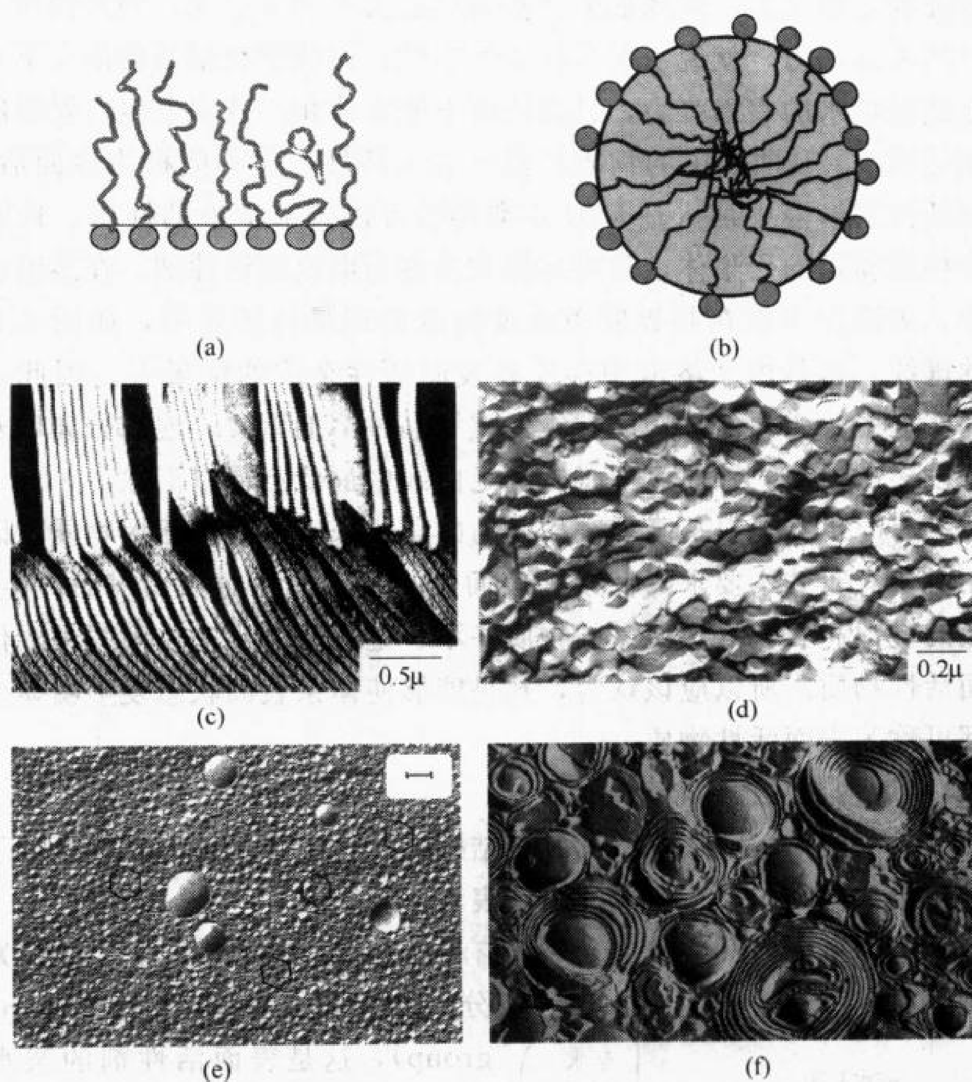


图 5.1　表面活性剂在表面和水溶液中的聚集体结构[4]

下面从降低溶液表面张力的角度来看物质表面活性的问题。通常物质溶于水后对水的表面张力的影响情况如图 5.2 所示。其中的 B 曲线表明，水的表面张力随溶质的浓度增加而略微下降，这种情况多出现在低分子醇类、胺和羧酸等极性有机化合物的溶液中。C 曲线是表面活性剂溶液通常表现出的性质，这类物质在其浓度极低时，即可显著地降低水的表面张力。到一定浓度后，溶液的表面张力趋于恒定值。尽管 B 曲线和 C 曲线中的溶质都

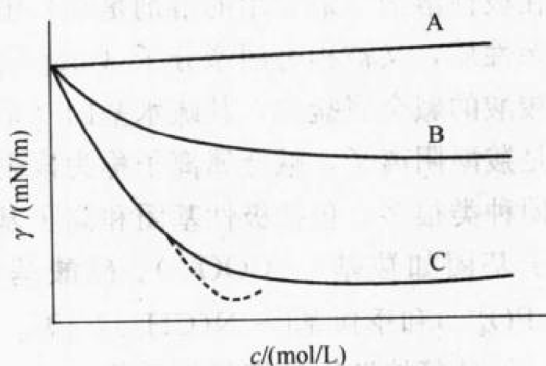


图 5.2　水溶液的表面张力随溶质浓度的变化

能降低溶液的表面张力，但降低表面张力的能力不同。因此，如果物质Ⅰ能降低物质Ⅱ的表面张力，就说Ⅰ对Ⅱ有表面活性；而能够在很低的浓度下，就能极大程度地降低水的表面张力，且高浓度下能在体相溶液中发生自聚集的物质称为表面活性剂。B曲线中的物质虽具有表面活性，但不能称为表面活性剂；而在表面活性剂溶液中加入适量的B类物质可以调节溶液的性质，且能在体相溶液中构筑新颖的聚集体，常将这种物质称为助表面活性剂。在溶液表面张力测定中，表面张力常在临界胶束浓度附近出现最低测定值，如图5.2的C曲线中的虚线。这是由于溶液中存在高表面活性杂质的结果[1]。因此，在表面活性剂研究中，表面活性剂通常经过重结晶、溶剂萃取、泡沫分离以及吸附分离等手段多次提纯，以使表面张力测定曲线中最低点得以消除。

当然，有时也不能只从降低表面张力的角度来定义表面活性物质。因为在实际使用时，有时并不要求降低水的表面张力。例如，对固体表面产生润湿、对乳状液的乳化和破乳等，所需的物质并不一定能降低水的表面张力，但也被称为表面活性物质。所以应该认为，凡是能够使体系表面状态发生明显变化的物质，都可称为表面活性物质。

5.1.2 表面活性剂的结构特征

表面活性剂的结构特征是从其分子结构来讨论的，最重要的就是分子结构的不对称性，可以用图5.3所示的结构表示。

图5.3表明：表面活性剂分子结构有一个共同的特点，即可以分为两部分，一部分是亲水基团（hydrophilic group），这是表面活性剂的亲水极性部分；另一部分是疏水基团或者亲油基团（hydrophobic group），这是非极性部分。因此，表面活性剂既可以溶解在极性溶剂（最常用的溶剂是水）中，又可以溶解在非极性的油相中，具有两亲性质，又被称为两亲分子（amphiphiles）。人们最早认识的肥皂是长链烷基羧酸的碱金属盐类，其疏水基团（亲油基团）是长链烷基碳氢链，而亲水基团是羧酸阴离子，碱金属离子称为该表面活性剂的反离子。表面活性剂的亲水基团种类很多，包括极性基团和离子基团。极性基团如聚氧乙烯基和糖基等，离子基团如羧基（$-COO^-$）、硫酸基（$-SO_4^{2-}$）、磺酸基（$-SO_3^{2-}$）、磷酸基（$-PO_4^{3-}$）和季铵基[$-N(CH_3)_3^+$]等。亲油基团主要是长链烷基碳氢链、碳氟链、聚硅氧烷链以及聚氧丙烯等。

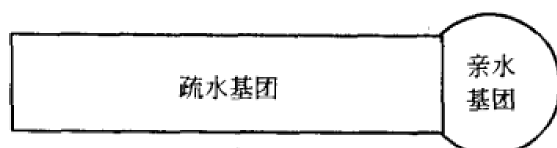


图5.3 表面活性剂分子结构示意

5.1.3 表面活性剂的分类

表面活性剂分子结构中含有两部分，亲水基团和疏水基团。即表面活性剂

具有亲水性质和亲油性质。表面活性剂的性质主要由亲水基团决定，因此，表面活性剂通常按亲水基团结构和性质分类。而亲水基团的结构变化多端各式各样，但可分为两类：溶解于水后能离解成离子的离子型表面活性剂和在水中不能溶解的非离子表面活性剂。离子型表面活性剂按其所带电荷种类，进而可以分为阴离子、阳离子和两性离子表面活性剂（包括阴阳离子表面活性剂形成的准双长链正负离子表面活性剂）。表 5.1～表 5.4 是按亲水基团决定的 4 种分类中的典型表面活性剂。

表 5.1　典型阴离子表面活性剂的化学结构

化学结构	名　　称
$R-(COO^-)_n M^{n+}$	长链烷基羧酸盐
$R-COO^- M^{2+}$ | SO_3^-	长链烷基磺酸羧酸盐
$R-COO^- M^{(n+1)+}$ | $OPO_3H_{(3-n)}$	长链烷基磷酸羧酸盐
$R-CO(CH_3)CH_2COO^- M^+$	长链烷基肌氨酸盐
$R-OSO_3^- M^+$	长链烷基硫酸盐
$R-(OCH_2CH_2)_n-OSO_3^- M^+$	长链烷基聚氧乙烯硫酸盐
$R-CH-SO_3^- M^+$ | CH_2OH	1-羟基-2-磺酸盐
$R-C_6H_4-SO_3^- M^+$	长链烷基苯基磺酸盐
$R-C_{10}H_6-SO_3^- M^+$	长链烷基萘基磺酸盐
$R-OPO_3H_{(3-n)} M^{n+}$	长链烷基磷酸盐

表 5.2　典型阳离子表面活性剂的化学结构

化学结构	名　　称
R_1 | $R-N^+-R_2X^-$ | R_3	季铵盐类
R_1 | $R-S^+-R_2X^-$	硫铵盐类
R_1 | $R-P^+-R_2X^-$ | R_3	磷铵盐类

续表

化学结构	名　　称
$R-\overset{+}{N}\bigcirc X^{-}$	长链烷基吡啶季铵盐
$R-\overset{+}{N}\bigcirc\bigcirc X^{-}$	长链烷基萘啶季铵盐
$R-\overset{+}{N}\bigcirc-\bigcirc\overset{+}{N}-R_1X^{2-}$	长链烷基联吡啶季铵盐

表 5.3　典型两性离子表面活性剂的化学结构

化学结构	名　　称
$R-\underset{COO^-}{CH}-\overset{R_1}{\underset{R_3}{N^+}}-R_2$	*C*-甜菜碱
$R-\overset{R_1}{\underset{R_3}{N^+}}-CH_2COO^-$	*N*-甜菜碱
$R-\overset{CH_2COOH}{\underset{CH_2COO^-}{N^+}}-CH_2COOH$	长链烷基三氨基乙酸
$R-\overset{R_1}{\underset{R_2}{N^+}}-CH_2CH_2SO_3^-$	*N*,*N*-二烷基牛磺酸
$R-O-\overset{O^-}{\underset{\downarrow O}{P}}-O-CH_2CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N^+}}-CH$	长链烷基缩醛磷脂酰胆碱

表 5.4　典型非离子表面活性剂的化学结构

化学结构	名　　称
$R-(OCH_2CH_2)_n-OH$	长链烷基聚氧乙烯醇
$R-(OCH_2CH_2CH_2)_n-OH$	长链烷基聚氧丙烯醇
$R-COO(CH_2CH_2OO)_n-H$	长链烷基聚氧乙烯酯
$R-COOCH_2CHOHCH_2OH$	长链烷基甘油单酯
$R-COO-CH_2\overset{CH_2OH}{\underset{CH_2OH}{C}}-CH_2OH$	长链烷基季戊四醇单酯

续表

化学结构	名称
R—COO—CH_2CH(山梨聚糖环，含 HO、OH、OH 基团)	长链烷基山梨聚糖醇单酯
R—$(CH_2CH_2O)_n$	长链烷基冠醚
R—S(→O)—R_1	长链烷基硫氧
R—S(→O)—$(CH_2)_n$—OH	长链烷基磺酰
R—S—$(CH_2CH_2O)_n$—H	长链烷基聚氧乙烯硫醚
R—N(R_2)(→O)—R_1	长链烷基二烷基氧化胺
R—$(CH_2CH_2NH)_n$	长链烷基氮冠醚
R—P(R_2)(→O)—R_1	长链烷基二烷基氧化膦
R—CONH(CH_3)CHOHCHOHCHOHCH$_2$OH	*N*-甲基葡糖胺

随着科学技术的发展，表面活性剂的概念和内涵都在发生变化，表面活性剂的分子结构中出现了既含离子基团又含非离子基团作为亲水基团的混合型表面活性剂。因此，上述表面活性剂的分类只是传统的分类方法，并没有包含所有的表面活性剂。

5.2 表面活性剂的 HLB 值[5]

HLB（hydrophile-lipophile balance）值的概念由 Clayton[4] 提出，它是指表面活性剂分子中亲水基团和亲油基团的大小和长度的平衡，即表面活性剂分子中一个亲水基团的亲水能力对亲油基团的亲油能力的平衡关系。随后 Griffin[5] 根据表面活性剂水溶性的能力把 HLB 值的概念延伸。

很明显，HLB 值是一个经验的相对数值。为了获得不同表面活性剂的 HLB 值，需要选择一个亲水性极强和一个亲油性极强的表面活性剂作为标准。规定：表面活性剂的 HLB 值的变化范围为 1～40，HLB 值低说明表面活性剂的亲油性强（油溶性的表面活性剂），而 HLB 值高说明表面活性剂的亲水性强（水溶性的表面活性剂）。根据上面的标准，就可以相对地估计出每一种表

面活性剂的 HLB 值，从而可以大致地估计其具有什么样的应用。这种 HLB 值与其性质之间的关系可以表示在表 5.5 中。例如，壬基酚聚氧乙烯醚（OP-9）是含有 9 个环氧乙烷链节的非离子表面活性剂。其 HLB=12.8，因此，它具有润湿、洗涤和乳化的性能，常用作润湿剂、洗涤剂和乳化剂。

表 5.5 HLB 的范围和适宜的应用

HLB 值	应　　用	HLB 值	在水中分散现象
1～6	油包水乳化剂	1～4	在水中不分散
6～9	润湿剂	3～6	分散性不好
8～18	水包油乳化剂	6～8	剧烈震荡后成乳色分散体系
13～15	洗涤剂	8～10	稳定乳色分散体系
15～18	加溶剂	10～13	半透明到透明分散体系
		>13	透明溶液

下面对表面活性剂的 HLB 值的计算方法进行简单说明。Davies[5] 试图计算阴离子型和非离子型表面活性剂的 HLB 值，计算公式为

$$\mathrm{HLB}=\sum 亲水基团数(H)-\sum 亲油基团数(L)+7 \tag{5.1}$$

Davies 方法对于结构、亲水基团和亲油基团明确的表面活性剂是非常有效的。表 5.6 中列出了各种基团的 H 值和 L 值，把这些数值代入后可以计算出表面活性剂的 HLB 值。这种方法的最大缺点是对聚氧乙烯醚类表面活性剂的计算结果偏低。

表 5.6 亲水基团和亲油基团的 *H* 值和 *L* 值

亲水基团	H 值	亲油基团	L 值
$-OSO_3Na$	38.7	$-CH-$	0.475
$-COOK$	21.1	$-CH_2-$	0.475
$-COONa$	19.1	$-CH_3$	0.475
$-SO_3Na$	11	$=CH-$	0.475
$-COO(R)$	2.4	$-C_3H_6O-$	0.15
$-COOH$	2.1	$-CF_2-$	0.870
$-OH$	1.9	$-CF_3$	0.870

表面活性剂混合物的 HLB 值可以利用各自的 HLB 值乘以其质量百分比数的加和求得

$$\mathrm{HLB}=\sum_i x_i^w\,(\mathrm{HLB})_i \tag{5.2}$$

表 5.7 列出了一些常见表面活性剂的 HLB 值。利用这些 HLB 值和式(5.2)就可以求出混合表面活性剂体系的 HLB 值。

表 5.7 常见表面活性剂的 HLB 值

化学名称	商品名称	HLB值
油酸		1
失水山梨醇三油酸酯	Span 85	1.8
失水山梨醇硬脂酸酯	Span 65	2.1
失水山梨醇单油酸酯	Span 80	4.3
失水山梨醇单硬脂酸酯	Span 60	4.7
聚氧乙烯月桂酸酯-2	LAE-2	6.1
失水山梨醇单棕榈酸酯	Span 40	6.7
失水山梨醇单月桂酸酯	Span 20	8.6
聚氧乙烯油酸酯-4	OE 4	7.7
聚氧乙烯十二醇醚-4	MOA 4	9.5
二(十二烷基)二甲基氯化铵		10.0
十四烷基苯磺酸钠	ABS	11.7
油酸三乙醇胺	FM	12.0
聚氧乙烯壬基苯酚醚-9	OP-9	13.0
聚氧乙烯十二胺-5		13.0
聚氧乙烯辛基苯酚醚-10	Triton X-10	13.5
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 600	14.9
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 80	15.0
十二烷基三甲基氯化铵	DTC	15.0
聚氧乙烯十二胺-15		15.3
聚氧乙烯失水山梨醇棕榈酸单酯	Tween 40	15.6
聚氧乙烯硬脂酸酯-30	SE 30	16.0
聚氧乙烯硬脂酸酯-40	SE 40	16.7
聚氧乙烯失水山梨醇月桂酸单酯	Tween 20	16.7
聚氧乙烯辛基苯酚醚-30	Triton X-30	17.0
油酸钠	钠皂	18.0
油酸钾	钾皂	20.0
十六烷基乙基吗啉基乙基硫酸盐	阿斯特拉 G263	25～30
十二烷基硫酸钠	SDS	40

对于多氢醇脂肪酸酯（山梨聚糖单酯）型表面活性剂，可以利用下面的公式近似的计算得到 HLB 值

$$\mathrm{HLB}=2(1-S/A) \tag{5.3}$$

式中，S 是酯的皂化数目；A 是酸的数目。

式（5.3）也可以表示为

$$\mathrm{HLB}=20(1-M_h/M_w) \tag{5.3'}$$

式中，M_h 是疏水基团的质量；M_w 是分子量。

对于脂肪酸酯（Tween 型），HLB 值可以利用下式计算

$$\mathrm{HLB}=(E+P)/5 \tag{5.4}$$

式中，E 是聚氧乙烯的质量分数；P 是多氢醇的质量分数。如果多氢醇只含有一个聚氧乙烯则式（5.4）也可以表示为

$$\mathrm{HLB}=E/5 \tag{5.4'}$$

HLB值的测定方法很多，常用的有两种，分布系数法和汽相色谱法。最后应该注意的是，HLB值的确定，仅仅是从表面活性剂本身的性质出发，而没有考虑到外界条件，如温度、溶剂性质、体系内分子的相互作用等因素，而这些因素实际上相互影响，往往远比表面活性剂本身性质来得重要。因此，HLB值不能作为惟一依据来判断在实际应用中采取何种表面活性剂，单靠HLB值来选择最理想的表面活性剂是远远不够的。

5.3 表面活性剂有序聚集体溶液[1,2]

5.3.1 表面活性剂在溶液表面上的吸附

表面活性剂分子溶解于水后，由于这类分子中的亲水基团受到周围水分子的吸引，倾向于留在极性较强的水相中，而非极性基受到水分子的排斥则有要从水中逃离的趋势，这样表面活性剂分子就易倾向于吸附在界（表）面上，非极性基朝向气相，亲水基伸入水中。在界（表）面上形成表面活性剂分子吸附层。

表面活性剂在界（表）面上吸附特征，可用著名的Gibbs吸附公式来描述。Gibbs规定：溶质的（界）表面过剩量 Γ 是以溶剂的表面过剩 $\Gamma_1=0$ 的惯例来选定的，Γ_2 表示为 $\Gamma_2^{(1)}$。对于二组分体系，在恒定温度和压力下，表面活性剂在气-液界面上吸附时，其表面张力 γ 与溶质表面过剩 Γ_2 及化学势 μ 的关系可以用式(5.5)来表示

$$-\mathrm{d}\gamma=\Gamma_2\,\mathrm{d}\mu_2 \tag{5.5}$$

而化学势 μ 与溶质活度的关系表示为

$$\mathrm{d}\mu_2=RT\ln a_2 \tag{5.6}$$

对于稀溶液而言，可以利用浓度 c 代替活度 a，因此，Gibbs吸附定律可以表示为

$$\Gamma_2=-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln a}\right)_T=-\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_T \tag{5.7}$$

式中，R 是摩尔气体常数，$R=8.314\mathrm{J/(mol\cdot K)}$；$T$ 是热力学温度；Γ_2 是吸附量，$\mathrm{mol/m^2}$。

对于表面活性剂在溶液表面吸附而言，使用式(5.7)时应该注意以下几点。

① Gibbs吸附公式的推导过程中，既没有限制特定界面或者特种溶质，也没有规定吸附层的厚度。也就是说可以使用于气-固或液-固界面，并且使用

于任何溶质或任意第二组分。注意是在溶质浓度很低的情况下使用。

② 式(5.7)只适用于非离子型表面活性剂或者含有过量无机盐（无机盐中的一种离子与表面活性剂反离子相同）且溶液中离子强度恒定的离子型表面活性剂溶液。对于其他情况，兼顾电中性的原则，Gibbs 吸附定律应采取不同形式（RT 前系数不同）。

$$\Gamma_2=-\frac{1}{nRT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln a}\right)_T=-\frac{c}{nRT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_T \tag{5.8}$$

③ 通常，测得表面张力 γ 随浓度的变化，由 γ-c 曲线求出一定浓度时的 $\frac{d\gamma}{dc}$ 值，计算出 Γ_2 值，此值是指表面过剩量。对于表面活性剂溶液而言，浓度很稀时，表面过剩量与体相内部浓度相比，Γ_2 值要大很多，吸附量可以近似地看作是表面浓度。

④ Gibbs 公式的物理意义：若溶质能够使溶剂的表面张力降低，$\frac{d\gamma}{dc}<0$，则 $\Gamma_2>0$，即表面层的浓度大于溶液中的浓度，此时溶质在表面层发生正吸附；如果溶质能够使溶剂的表面张力增加，即 $\frac{d\gamma}{dc}>0$，则 $\Gamma_2<0$，说明表面层的浓度低于溶液内部的浓度。

⑤ 应用 Gibbs 吸附公式，从 γ-c 曲线计算出不同浓度下的 Γ_2 值，即可以绘制吸附等温线（Γ-c 曲线）。通常情况下的水溶液的 Γ-c 曲线如图 5.4 所示。

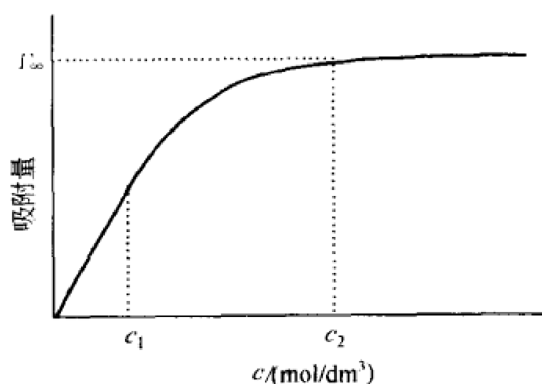


图 5.4 Γ-c 曲线

⑥ 吸附等温线（Γ-c 曲线）中，有一个吸附极限值 Γ_∞，表示表面吸附已经达到饱和，即 Γ_∞ 是表面饱和吸附量或者是极限吸附量，此值表示表面活性剂在溶液表面上的吸附能力。

⑦ 图 5.4 中表面活性剂吸附的 Γ-c 曲线形状与此时 Langmuir 单分子吸附等温线相似，因此可以用 Langmuir 公式表示溶液表面吸附量与溶液浓度的关系

$$\Gamma=\Gamma_\infty\frac{Kc}{1+Kc} \tag{5.9a}$$

式中，K 是经验常数，与溶质性质有关。

当浓度很稀时，$1+Kc\rightarrow1$，故

$$\Gamma=\Gamma_\infty Kc \tag{5.9b}$$

此时，即图 5.4 中在浓度低于 c_1 的范围时，吸附量与浓度成直线关系。当浓度很大时

$$\Gamma=\Gamma_\infty \tag{5.9c}$$

此时，即图 5.4 中在浓度高于 c_2 的范围，吸附量与浓度无关，是一恒定值，为饱和吸附量。Γ_∞ 的单位是 mol/m^2。

⑧ 通过表面吸附量可以计算表面上每个分子所占的平均面积

$$S=\frac{1}{\Gamma_\infty N_0} \tag{5.10}$$

式中，N_0 是 Avogadro 常数。

⑨ 表面活性剂在表面上的吸附状态和吸附层的定向排列方式，随着表面活性剂浓度增加，可能采取相当紧密的直立定向排列，而在浓度很稀时则采取平躺在表面上的方式。

⑩ 影响表面活性剂在表面上吸附的因素很多，主要包括：表面活性剂亲水基团越小，Γ_∞ 越大；而疏水基团越小，Γ_∞ 也越大；同系物类表面活性剂饱和吸附量相差不大；随着温度升高，Γ_∞ 降低；对于离子型表面活性剂，加入无机盐，吸附量明显增加，而对非离子型表面活性剂，无机盐的加入几乎没有影响。

5.3.2 表面活性剂溶液中的初级聚集体——胶束的形成与临界胶束浓度[1,2,3]

(1) 表面活性剂的溶液中的初级聚集体——胶束的形成

表面活性剂溶于水，在水溶液中浓度达到一定值后发生自聚集，形成自聚集体结构，如球形胶束、棒状或蠕虫状胶束、层状相、囊泡相等。最近有科学家在无机盐阴/阳离子混合体系的水相中，观察到了碟状和中孔有序的二十面体聚集结构。本节中，从表面活性剂的最基本性质出发，简单介绍它们在溶液相中形成的有序聚集体结构。表面活性剂具有亲水基团和亲油基团的结构，决定了它们既可以溶解在极性溶剂如水中，又可以溶解在非极性的有机溶剂中。表面活性剂的品种繁多，结构复杂多样，其特异的结构使它们呈现特有的性质，具有特定的用途。

当表面活性剂溶解在极性溶剂中，其浓度超过一定值，即通常所说的临界胶束浓度（critical micelle concentration，cmc）后，首先形成初级的球形胶束聚集结构。通常认为：胶束的形成是由于表面活性剂分子的非极性基团之间的疏水相互作用，使体系的“冰山结构”遭到破坏，水分子结构减少，体系的 Gibbs 自由能降低。因此，胶束形成是一种熵驱动的过程。目前文献中对胶束形状的报道有多种：如球形、椭球状、碟形、棒状或者蠕虫状等，其具体结构形状受到表面活性剂分子结构、浓度、温度以及添加剂（特别是弱极性的有机

物如中等链长醇等）等多种物理化学因素的影响。胶束结构通常分为两大部分：胶束内核和外层。通常认为，胶束内核是由表面活性剂分子的疏水基团构成的液态性质的非极性区域；而其外层是由水化的表面活性剂极性基团和水溶液组成的。值得注意的是表面活性剂的疏水基团中靠近亲水部位的部分基团，有时被认为是水化的，处于相当的极性环境中。

胶束的形状随某些因素发生变化，如通常所说的球形、椭球形、碟形和棒状或者蠕虫状胶束，这些聚集体结构已经被不同研究者观察到，并被证实，在理论上也得到了讨论，集合排列参数（packing parameter，P）是较普遍接受的

$$P=\frac{V_c}{l_c a} \tag{5.11}$$

式中，V_c 是两亲分子的疏水基团的体积；l_c 是两亲分子的疏水基团的链长度，其最大长度是疏水基团的链完全伸展的长度；a 是两亲分子的亲水基团在紧密排列的单分子层中平均占有的横截面积。

当 $P\leqslant\frac{1}{3}$时，体系形成球状胶束；当$\frac{1}{3}<P\leqslant\frac{1}{2}$时，体系形成不对称的球状聚集体结构，如椭球状、碟形以及棒状胶束；当$\frac{1}{2}<P\leqslant 1$ 时，体系形成不同弯曲程度的双分子层结构，如双分子层囊泡；而当 $P>1$ 时，体系形成以疏水基团包围的“水池”反相聚集体结构，即在非水溶性介质中形成的聚集体。

胶束的聚集数是胶束大小的量度，它是缔合成一个胶束的单个表面活性剂分子或者离子的数目。胶束聚集数可以通过不同实验手段测定，如激光光散射技术（laser light scattering，LLS）[6]、时间分辨荧光猝灭技术[7]、小角度中子散射（small-angle neutron scattering，SANS）[7]等，由于形成胶束的表面活性剂分子结构、浓度以及其他因素不同，胶束的聚集数可以相差很大。通常两亲分子水溶液的胶束聚集数分布在 $2\sim10^5$ 范围内，但是对于大分子而言，也可以形成单分子胶束，有关胶束聚集数及聚集数的影响因素可以参考文献资料[1]。

（2）临界胶束浓度（critical micelle concentration，cmc）

临界胶束浓度（cmc）是表面活性剂最重要的参数，是表面活性的量度。cmc 是表面活性剂在溶液中开始形成大量胶束时的浓度，此时溶液的性质发生很大的变化，许多性质如胶束的增溶、催化、润湿及乳化作用等都要在 cmc 以上发生。十二烷基硫酸钠（sodium dodecyl sulfate，SDS）溶液的性质随其浓度的变化曲线如图 5.5 所示。

从 SDS 溶液性质随其浓度的变化可以看出，SDS 的各种物理化学性质发

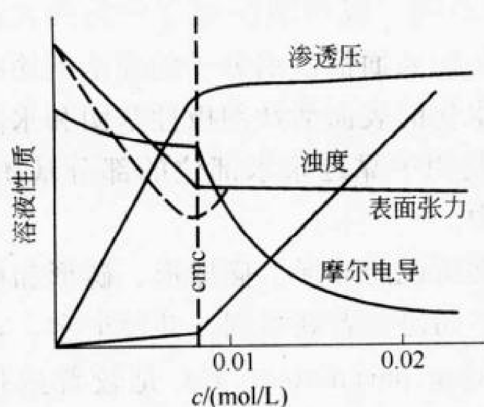


图 5.5 十二烷基硫酸钠溶液的物理化学性质随其浓度的变化曲线

生了一个突变，即曲线上有一个特征点。过了该点以后，SDS 的浓度继续增加，溶液性质都不发生明显变化，如表面张力在特征点后不再变化。因此，只要能表现表面活性剂物理化学性质随浓度突变的任何手段如电导、渗透压等，就可以用于测定表面活性剂的临界胶束浓度（cmc）。其中经常用于测定的方法有：表面张力法[8]、电导法[9]、染料法、浊度法、激光光散射法[6]、荧光光谱法[7]、核磁共振波谱（NMR）[10] 和电子自旋共振波谱（ESR）[11] 等。

表面活性剂的表面活性可以用其 cmc 和在 cmc 时的 γ_{cmc} 值进行比较。cmc 和 cmc 时的 γ_{cmc} 是表面活性剂活性的重要特性参数。目前已经积累了大量有关表面活性剂的临界胶束浓度（cmc）的数据，可以参考相关文献[1]。

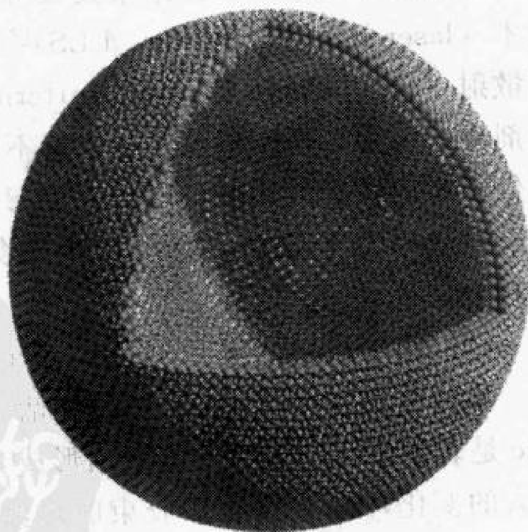
5.3.3 囊泡[12]

囊泡相的形成、大小、形状、形成机理和物理化学性质是当前表面活性剂研究中最为活跃的内容之一。在讨论囊泡之前，首先应该说明的是：文献中囊泡（vesicles）和脂质体（liposome）经常混合使用。通常，囊泡是特指由合成的表面活性剂或者其混合体系在适宜条件下形成的一类具有封闭双层结构的分子有序聚集体。图 5.6 给出了一个单双层囊泡模型。

而脂质体则一般是指由两亲天然表面活性剂（通常是磷脂）制备的，人们很早就发现了由磷脂形成的脂质体[14]。

(1) 囊泡的形成、结构和大小

通常，囊泡可以通过机械操作如超声分散等由磷脂分散体系制备。目前已由机械的办法制备囊泡相。囊泡在生物化学和药物的封装与输送（药物释放）等方面具有重要应用。囊泡制备的机械方法主要有以下 3 种。


图 5.6 单双层囊泡模型
（该囊泡由两亲 C_{60} 分子在水相中形成）[13]

① 两亲分子分散体系在水相中溶胀，自发形成囊泡相。例如，1989 年

美国科学家报道了阴/阳离子表面活性剂体系在水中囊泡相的自发性形成。

② 乙醚溶液注射法，也是常用的制备囊泡相的办法之一。两亲分子化合物溶解在乙醚中制备成乙醚溶液，把乙醚溶液利用微量注射器注射到水相中，除去有机溶剂，可以制备囊泡。如果把水相注射到磷脂的乙醚溶液中，再除去有机溶剂，可以制备多室的脂质体。

③ 超声分散是制备囊泡相的重要方法之一。对于在溶液中不能自发形成囊泡的体系，可以通过超声处理的办法制备囊泡相，超声制备的囊泡相是大小不均匀的多室囊泡，可以通过机械办法制备得到大小均匀的单室囊泡。

目前囊泡相的制备已经有许多经验可资借鉴。双长链离子表面活性剂和一些碳氟表面活性剂在水溶液中可以形成囊泡相，阴/阳离子表面活性剂混合体系在其中一组分微过量时形成囊泡相，在此类体系中，离子电荷被由表面活性剂反离子形成的盐所屏蔽，这对理解囊泡相的宏观性质是十分重要的。

通常，囊泡是由封闭的单双分子层、多双分子层形成的球状或者椭球（棒型囊泡也已经观察到）单室和多室结构。单室囊泡含有一个封闭双分子层包裹着的水相；多室囊泡则是在多个双分子封闭双层之间和内核中都含有水相的结构；文献中也有一个大的囊泡双层中含有多个小的单室囊泡的结构报道。并非所有的表面活性剂在溶液中都能够形成囊泡相，一般认为只有那些满足包结参数 $P \geqslant 1$ 的表面活性剂才能形成囊泡相。但目前文献中已有很多关于两亲分子如 C_{60} 球的水溶性衍生物也可以形成双层囊泡相的报道。

通常，水溶液中形成的囊泡大小不等，分散度很大，一般从 30nm 到大于 100nm，有些囊泡直径甚至超过几十微米。

（2）囊泡结构的表征、性质和应用

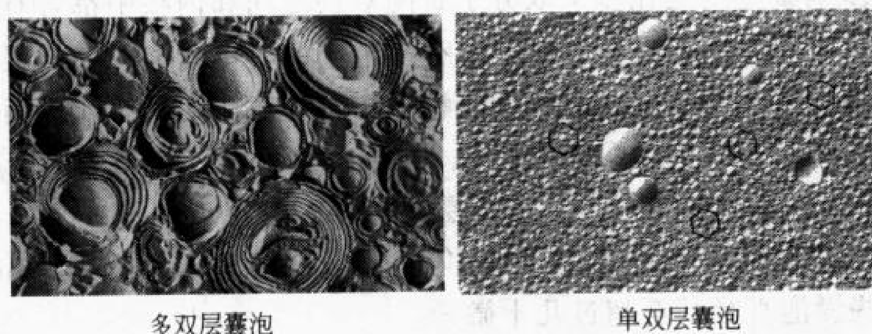
囊泡结构的表征方法很多，最常见的有：冷冻刻蚀透射电子显微镜技术（freeze-fracture transmission electron microscopy，FF-TEM）、冷冻透射电子显微镜技术（Cryo-TEM）、负染色透射电子显微镜技术、小角度中子散射技术（small-angle neutron scattering，SANS）和流变学测定等。其中 FF-TEM 和 Cryo-TEM 技术文献中报道较多，它们能够直接获得囊泡结构的图像，并且可以确定囊泡的大小和层间距。在确定囊泡结构的基础上，结合其他实验技术手段进一步得到囊泡的结构和大小等相关信息是非常必要的。例如用激光光散射技术包括动态光散射和静态光散射，可以得到囊泡大小的分散性和聚集体的重均分子量等参数。而流变性质的测定可以得到关于囊泡相储能模量和失能模量以及复合黏度的信息。

囊泡的性质研究方面主要是稳定性研究。研究表明囊泡的形成与其形成条件有密切关系，有些囊泡体系形成后可以稳定存在很长时间而观察不到任何宏

观的变化。单室囊泡和多室囊泡之间的转化研究也是很有趣的，结果表明：可以利用剪切力增加的方法，把多层的囊泡相转变为单层的囊泡相，这些单层囊泡相可以长时间存在而不恢复到多层囊泡相。囊泡的性质方面还包括囊泡的增溶能力远比胶束大，囊泡溶液具有流动双折射或者双折射现象。另外，形成囊泡相的表面活性剂的链的状态也是目前研究的热门内容。

囊泡相的应用主要是：囊泡是研究和模拟生物膜体系的最佳模型，对囊泡结构、性质、形成机理的研究有助于认识生物膜的奥秘，从而对生物体系复杂的生命现象的认识提供技术途径；囊泡体系是非常重要的药物载体体系，但真正作为药物载体应用于临床还需要很长时间的探索和研究，这类体系的研究在药学科学中将是一个非常活跃的领域，需要大量药物学家的参与；囊泡作为反应微环境已经有大量报道，它可以给同一个反应体系提供不同的微观环境介质，以满足不同极性要求的成分。

在结束囊泡的讨论之前，文中给出了一些文献中所报道的应用 FF-TEM 来确定囊泡结构的结果，如图 5.7 所示。



多双层囊泡　　单双层囊泡

图 5.7　FF-TEM 的多双层囊泡和单双层囊泡照片[4]

5.3.4 溶致液晶

当表面活性剂浓度改变时（当然其他物理化学性质改变也是必要的），在溶液中会生成不同结构的聚集体。图 5.8 示出了这些聚集体的各种常见的存在形式。

表面活性剂浓度适宜时，可以形成长程有序（至少在一个方向上是高度有序的）、短程无序的一种聚集体状态，即溶致液晶。通常溶致液晶有三种常见结构：层状相、六方状相和立方状相，如图 5.9 所示。

三种溶致液晶的结构可以通过偏光显微镜、双折射性质和 ^{2}H-NMR 波谱测定得到确定。层状相和六方状相在光学上是各相异性的，显示出偏光双折射纹理效应。而立方状液晶相则是各相同性的，不产生偏光双折射纹理。另外，三种溶致液晶的流变学性质也不相同，层状液晶黏度不大，六方状相液晶显示

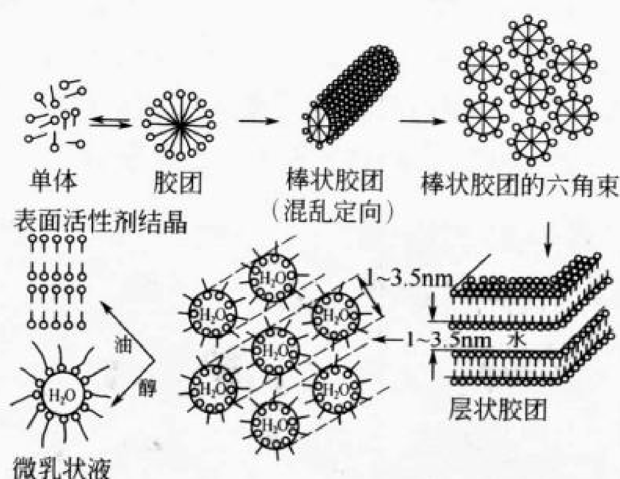


图 5.8　表面活性剂在溶液中形成的常见聚集体[1]

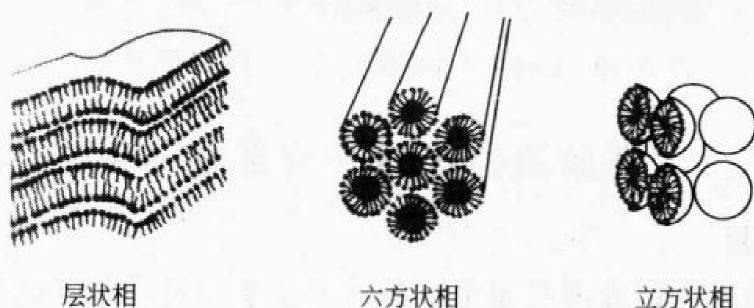


图 5.9　表面活性剂溶液的溶致液晶的三种结构[15]

出黏稠的特性，立方状液晶黏稠的特性更加明显。

溶致液晶的研究引起了人们的极大兴趣，这主要是由于溶致液晶的特殊应用背景。例如，层状溶致液晶作为工业润滑剂已经取得了良好的效果；美国科学家研究表明，将溶致液晶用于介质中的原油驱比微乳液驱效果更好；最近，以溶致液晶作为指导模板的纳米颗粒制备技术也已经取得了重大进展。

5.3.5　海绵相（L_3-相）[16]

在表面活性剂的相态研究中，有一个值得注意的新的相态：海绵相（L_3-相）。相对于其他表面活性剂聚集体而言，L_3-相是一个新的相，具有奇特的性质。许多研究中把 L_3-相与 L_1-相混为一相。L_3-相首先是在 $C_{10}E_4$/水体系中由 J. Lang 等人发现的。通常，当 L_α-相（层状相或者囊泡相）通过改变表面活性剂的物理化学参数使其更加亲水时，可以遇到 L_3-相的形成。通过改变非离子表面活性剂体系中助表面活性剂/表面活性剂的比例、增加长链烷基多醇体系的温度或者增加离子表面活性剂混合体系的盐度，可以制备 L_3-相。目前还没有一个普遍制备 L_3-相的方法，已报道的 L_3-相包括：两性表面活性剂体系、嵌段共聚物体系和离子表面活性剂与助表面活性剂的混合体系。

L_3-相的结构可以通过 FF-TEM 观察和 SANS 测定得到确定。它的早期结构模型是错误的，目前的研究表明：L_3-相是连续的网状结构，水和表面活性剂都是连续的相，其典型的 FF-TEM 照片如图 5.10 所示。L_3-相具双有连续特性，黏度非常低，其详细应用还有待于进一步的研究。

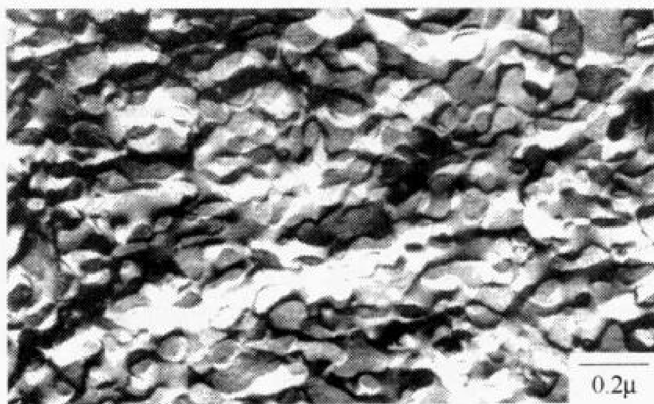


图 5.10 L_3-相（海绵相）的 FF-TEM 结果[4]

5.4 表面活性剂的几种重要作用[1,2]

5.4.1 增溶作用

人们很久就知道部分或者完全不溶解于水相中的物质（通常是有机物），在表面活性剂存在下，溶解度会有极大的增加，这就是表面活性剂的增溶作用(solubilization)。表面活性剂的增溶作用发生在溶液中胶束形成之后，而在此之前，有机物的溶解度不会得到很大增加。增溶量是体系含有和不含有表面活性剂胶束时，被增溶物的溶解度之差。增溶作用不能理解为溶解作用和乳化作用。它具有如下几个特点。

① 增溶作用发生在表面活性剂的浓度大于其临界胶束浓度（cmc）以后，此时表面活性剂浓度仍然很低，并没有使溶剂性质发生明显变化。胶束结构的形成是有机物增溶的主要原因，因为胶束从其表面到内核，极性由大到小变化，为不同有机物的增溶提供了合适的溶解环境。

② 增溶作用是一个自发过程，该作用发生后，体系更加稳定。增溶作用是增溶物进入了胶束，而不同于在溶剂中溶解度的提高。

③ 增溶物进入胶束一般增溶在：a. 胶束内核；b. 离子表面活性剂胶束的内核和栅栏层中；c. 非离子表面活性剂胶束的栅栏层和胶束表面。这些增溶位置可以由紫外光谱和核磁共振波谱测定。

④ 影响表面活性剂临界胶束浓度（cmc）和胶束大小的因素也对增溶作用有相同的影响。当然，增溶物的物理化学性质也会影响增溶作用。

⑤ 表面活性剂的增溶能力可以用其单位浓度所能增溶的被增溶物的量来表示。例如在 $c_{C_nH_{2n+1}COOK}=0.5mol/L$，$n=9$、11 和 13 时，增溶乙基苯的能力分别为：0.174mol/L、0.424mol/L 和 0.855mol/L。

⑥ 增溶作用的应用极为广泛。最初主要用于染料工业；它在洗涤过程中也起到非常重要的作用，非极性油污可以通过增溶作用增溶在胶束内核而被除掉，极性污垢可以增溶在胶束的栅栏层而去掉；一些生命现象也与增溶作用有关；胶束催化作用实际上也是增溶作用的具体应用，也是模拟酶催化的最佳体系等。

⑦ 随着对表面活性剂溶液，特别对两亲分子有序聚集体的深入研究，增溶作用已经不再是普通意义上胶束增溶。囊泡相的增溶作用也在受到人们的普遍关注，例如，不溶性的 C_{60} 可以增溶在囊泡相中。

5.4.2 润湿作用

润湿是日常生活和生产实际中最常见的现象之一，是一种普遍存在的界面现象。如洗涤、固体的润滑、矿物的浮选、液态农药制剂的喷洒和金属材料的防腐等，在所有这些应用领域中，液体对固体的润湿性能都起着极其重要的作用。

润湿作用（wetting）是在生产实践中经常遇到的现象，要改变润湿性质可以通过改变固体表面的性质和改变液体的性质两种方式完成。使用表面活性剂（又称为润湿剂）常常可以达到预期的效果。表面活性剂在润湿过程中主要有两种作用：①加入表面活性剂后，使液体的表面张力降低，即铺展系数 $W_S>0$，从而达到液体在固体表面铺展；②表面活性剂在界面上吸附可以改变界面张力，从而影响接触角 θ 和润湿性能的变化。润湿作用的具体应用举例如下。

（1）润湿作用在泡沫浮选中的应用

许多贵金属在矿脉中的含量很低，冶炼前必须设法提高其品位，通常采用的方法是“泡沫浮选”。其基本原理是：将低品位的原矿磨成一定粒度的粉粒，在粉粒由于被水润湿沉入水池底部后，加入一些表面活性剂和起泡剂，表面活性剂会选择性吸附在有用的矿石粉粒的表面上，使其具有憎水性（接触角 θ 增大）。表面活性剂的极性基团吸附在亲水性矿物的表面上，而非极性基团则朝向水中，于是矿物就具有憎水的表面。随着表面活性剂浓度的增加，固体表面的憎水性增强，最后达到饱和状态，在固体表面形成很强的憎水性薄膜层。在水池底部通入气泡后，有用的矿石粒子由于其表面的憎水性而吸附在气泡上，上升到液体表面被捕集，其他无用成分如泥沙等则留在水池底部被除去，从而将有用的矿物与无用的矿渣分离开来。利用不同的表面活性剂和其他助剂可以使含有多种金属的矿物分别浮起而被捕集。

(2) 润湿作用在采油中的应用

表面活性剂在石油开采中具有重要应用价值。由于原油通常储藏在地下沙岩石的毛细孔中，油与岩石的接触角 θ 一般都大于水和岩石的接触角。因此，在生产油井的附近通常再钻一些注水井，注入含有润湿剂的“活性水”，进一步增加水对岩石的润湿性能，从而提高驱油效率，增加原油的产量。

(3) 润湿作用在农药生产中的应用

农药在植物叶面和昆虫表面有良好的润湿作用时，才能使农药在叶面上铺展开。因此，在喷洒农药消灭害虫时，待水分蒸发后，叶面上会产生薄薄的一层农药膜，从而达到杀虫的效果。相反如果润湿效果不好，农药则在植物叶面上聚集成液滴，很容易滚落，既造成了农药浪费影响杀虫效果，又可能产生污染。在农药中加入少量的润湿剂可以增加农药对叶面的润湿性能。

另外，防水布的制造、油漆中染料的分散稳定性、彩色胶卷中感光剂的涂布等都要遇到润湿现象。因此，对润湿作用的研究具有很大的实际应用价值。

5.4.3 分散作用

在日常生活和生产实践中，常需要稳定均匀的分散体系，如固-液或者液-液分散体系。为了使分散体系稳定，经常加入表面活性剂作为分散剂。使固体以粒子形式分布于分散介质中形成相对稳定的体系的过程就是分散作用（dispersion）。表面活性剂在分散过程中的主要作用是使体系热力学稳定，并且分散的体系不再发生聚结作用。其中的主要作用有：降低液体介质的表面张力 $\gamma_{l\text{-}g}$ 及液-固界面张力 $\gamma_{s\text{-}l}$，减小液体在固体上接触角 θ，提高其润湿能力和降低体系的界面能量；同时可以提高向固体粒子空隙中的渗透速率，以利于表面活性剂在固体界面的吸附，并产生其他利于固体粒子聚集体粉碎、分散的作用；离子型表面活性剂加入后，可以吸附在固体表面上，从而增加固体粒子的表面电荷，增加粒子之间的静电排斥作用，有利于分散体系的稳定；表面活性剂的加入可以改善粒子表面层的性质，如吸附在表面上，形成很厚的吸附层起到空间稳定的作用。

表面活性剂在分散体系中的作用，以分散介质的不同其分散原理也不同。在以水为介质的分散体系中，对于非极性固体粒子，由于其表面大多疏水性强，使用离子或者非离子表面活性剂均可以提高分散体系的稳定性。而对于极性固体粒子分散体系，带相反电荷的离子表面活性剂，在固体表面易于吸附，但若发生电性中和，失去粒子间静电排斥作用，可能会导致粒子聚集。而带相同电荷的离子表面活性剂，随着表面活性剂浓度的改变，则产生不同的效果。通常在高的离子表面活性剂浓度下，可以提高粒子表面的亲水性和静电排斥作用，使分散体系得以稳定。因此，利用表面活性剂来达到分散体系稳定的效

果，要在高浓度下才可以实现分散体系的稳定。此外，离子表面活性剂分子中多个离子基团的引入，也会提高粒子的分散程度。在非极性介质的分散体系中，表面活性剂的作用主要表现在：所吸附的表面活性剂以其疏水基团伸向液相阻碍粒子的接触，起到空间稳定作用；通过熵的改变，即熵效应，达到分散体系稳定的目的。

另外，分散剂是可以使分散体系形成并使其稳定的外加物质。其选择原则是：分散剂具有良好的润湿性能；便于分散过程的进行；能使分散体系得到稳定。

5.4.4 乳化作用

乳化作用（emulsification）是指在一定的条件下，使互不混溶的两种液体形成一定稳定性的液-液分散体系。在乳化作用下，分散相（被分散的液体或者分散介质）以很小的液滴形式分散于连续的另外一种液体（分散介质）中，这种分散体系称为乳状液（emulsion）。通常是指水作为分散介质，而油作为分散液体形成的乳状液。

乳状液（emulsions）的类型基本上为：水包油型（O/W）和油包水（W/O）型两类。其中O/W是分散介质为水的乳状液，而W/O是分散介质为油的乳状液。在乳状液乳化过程中，需要加入一定的乳化剂（emulsifying agents）使体系成为稳定的乳状液，这些乳化剂大多是各种类型的人工合成的表面活性剂，或者是蛋白质、树胶、明胶等的天然物质，甚至对于较大的乳状液而言，也可以用具有亲水性的二氧化硅、蒙托土和氢氧化物粉末等作为乳化剂。分散液体和分散介质的性质以及相体积比对乳状液的形成起着决定性的作用，但是分散体系的温度、乳化剂和添加剂的性质如结构等对乳状液的形成也起着重要作用。影响和决定乳状液类型的因素可以归纳为：能量因素、几何因素、液滴聚结动力学因素和物理因素等。

乳状液是多相分散体系，是热力学不稳定体系，乳状液液滴具有自动聚结的趋势。其中添加剂（主要是表面活性剂和具有表面活性的大分子）对乳状液的稳定性起着重要作用，这方面的研究揭示了乳状液稳定性的各种机理。乳化剂在乳状液形成时，总是在乳状液液滴的油-水界面形成定向堆积方式的分子层膜，这种分子层膜具有一定的机械强度。乳化剂之所以能够使乳状液稳定的原因可以有三个方面。

① 在分散相液滴的表面形成坚固的保护膜。

② 降低界面张力。

③ 形成双电层。总之，乳状液稳定可以由上面的一个或者几个因素起作用。

乳状液的转化和破乳是乳化作用的一个极为重要的方面。乳状液的转化是指：W/O 型乳状液转变为 O/W 型结构的过程。这种转化通常是由于外加物质使乳化剂的物理化学性质发生变化造成的。例如钙盐的生成可以使钠肥皂水溶液（O/W 型的乳状液）转变为 W/O 型结构的乳状液。再如温度的提高可以使聚氧乙烯类非离子型表面活性剂的疏水性增加，原来形成的 O/W 型乳状液可以改变成为 W/O 型结构的乳状液。所谓乳状液的破乳（deemulsifications）就是指乳状液中产生两相分离。通常要加入一定的物质使乳状液产生分离，这种物质称为破乳剂（deemulsifier）。石油开采中最常用破乳的方法进行脱水处理，而牛奶中提取奶油也是去水破乳过程。破乳主要是破坏乳化剂的保护作用，最终使水、油两相分层析出。常用的方法主要包括：

① 利用不能生成牢固的保护膜的表面活性剂来取代原来的乳化剂，例如使用助表面活性剂（通常为中等碳链的醇）可以形成不太稳定的保护膜，可以具有这种作用；

② 利用化学试剂破坏乳化剂从而达到破乳的效果；

③ 加入适量的起相反效应的乳化剂起到破坏乳状液的作用；

④ 温度的改变有时也可以起到破乳的作用；

⑤ 通过外界因素，例如在离心力场下使乳状液浓缩、在外加电场下使分散的液滴聚结或者在外压下使乳状液通过吸附层等起到破乳的作用。

5.4.5 起泡作用

气体分散在液体中的分散体系就是泡沫，也就是说气体被液体分散成很多气泡，而分隔开来。在泡沫中，气体是分散相，而液体是分散介质。泡沫很早就被人们所认识，在工业生产和日常生活中泡沫用途很广。例如冶金工业中利用泡沫进行浮选、泡沫灭火、啤酒、汽水、洗涤和护发用品中都需有大量的泡沫产生。如果气泡以小的球均匀分散在较大黏度的液体分散介质中，气泡的表面可以形成较厚的膜，称为稀泡沫（有人也把这种泡沫称之为“乳状液”）。如果气体和分散介质的密度相差较大，而液体的黏度又比较低，气泡能够很快地上升到液面，形成气泡聚集物，少量液体的液膜隔开大量的气泡就形成了浓泡沫。

泡沫的性质是由液膜决定的，液膜的性质越稳定则泡沫的寿命也就越长。为了使液膜稳定，必须加入第三种物质，即起泡剂。常用的起泡剂是表面活性剂，此外，蛋白质、明胶等大分子物质也可以具有很好的起泡作用（effervescence）。起泡剂的作用主要包括以下三个方面。

① 降低界面张力，起泡剂分子被吸附在气-液界面上后降低了界面张力。由于形成泡沫时体系增大界面，所以降低界面张力有助于降低体系的界面自由

能，从而降低了气泡之间自发聚结的可能性，从而使泡沫得到稳定。

② 起泡剂加入后可以形成牢固的泡沫，具有一定的机械强度和弹性，从而使泡沫得到高度稳定。但是明胶、蛋白质这一类物质，尽管降低界面张力的能力较弱，但是也具有很好的起泡能力。

③ 起泡剂的另一种作用是形成具有一定黏度的液膜。泡沫液膜内包含的液体受到重力作用和曲面压力，会从膜间排走，使液膜变薄从而导致破裂。如果液膜具有适当的黏度，膜内的液体就不易流失，从而增加了液膜的稳定性。当然并非液膜的黏度越高越好，还必须考虑液膜的弹性。

泡沫的稳定性与消泡是生产过程中经常遇到的问题，有时需要泡沫稳定，而有些情况下就需要泡沫不产生。从研究泡沫稳定性角度考虑，主要有两个时期难以使泡沫得到稳定：第一阶段是在泡沫形成的初始阶段，在该阶段泡沫的膜较厚；另一阶段就是泡沫经过长时间排液导致液膜变薄时。在泡沫形成的初始阶段，厚的新生的泡沫不断增大，但其体积不能超过一个确定的最大值，当泡沫大于此体积后，就会发生破裂。泡沫产生后，经过静置，通常会经过一个不发生膜断裂的时期，只有膜经过排液，厚度达到几十个纳米才进入另一个不稳定的阶段。泡沫的起泡能力和泡沫的稳定性是完全不同的两个概念，液体在外界条件下，生成泡沫的难易程度就是起泡的能力，通常加入表面活性剂作为起泡剂就是降低界面张力，达到容易起泡的目的。泡沫的稳定性是指泡沫生成后的持久性，即泡沫的“寿命”长短，液膜能否保持恒定是泡沫稳定的关键。因此，液膜形成后就要求具有一定的强度，影响液膜的强度主要有[15]：①液膜的表面黏度；②泡沫表面的自修复作用；③液膜表面电荷的影响；④液膜的透气性；⑤表面活性剂的类型。

综上所述，要想达到稳定的泡沫，必须考虑上面的各个因素。以离子型表面活性剂作为起泡剂时，形成的液膜常常带有一定的电荷，膜的两个表面因具有相同电性而彼此排斥，对膜内液体的排走起到了阻碍作用，从而达到使泡沫稳定的目的。

在实际生产中，有时需要对泡沫进行消除或者破坏。因此，在需要不产生泡沫的体系中加入消泡剂来达到消除泡沫的目的，消泡剂大多也是表面活性剂。消除泡沫的方法通常有两种方法：物理消泡法和化学消泡法。所谓物理方法就是利用机械搅拌、交替加热与冷却、增加压力或者减低压力等方法消除泡沫；而化学方法就是通常加入少量具有表面活性而又不能形成坚固保护膜的物质。根据消泡作用的原理，消泡剂统常可以分为：①醇类消泡剂；②脂肪酸及脂肪酸酯类消泡剂；③酰胺类消泡剂；④磷酸酯类消泡剂；⑤有机硅类消泡剂；⑥其他如氯代烃等消泡剂。

参 考 文 献

1 赵国玺，朱步瑶著．表面活性剂作用原理．北京：中国轻工业出版社，2003

2 肖进新，赵振国编著．表面活性剂应用原理．北京：化学工业出版社，2002

3 Rosen M J. Surfactants and Interfacial Phenomena. 2nd Ed. New York：John Wiley & Sons，1989，Chapter 1

4 郝京诚，黄建滨，刘维民，徐桂英，郑利强，Hoffmann H. 中国科学 B，2003，33：273

5 Moroi Y. Micelles-Theoretical and Applied Aspects. New York and London：Plenum Press，1992

6 Chu B. Langmuir，1995，11：414

7 Binks B P. Modern Techniques Employed for Characterizing Surfactant Systems，surfactant Science Serie s. Vol. 83. New York：Marcel Dekker Inc，1999

8 Esumi K，Ueno M. Structure-performance relationships in surfactants，Surfactant Science Series. Vol 70. New York：Marcel Dekker Inc，1997

9 Schramm L. Surfactants：Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Cambridge：Cambridge University Press，2000

10 Hao J，Wang T，Wang H，et al. Langmuir，1997，13：1897

11 郝京诚，汪汉卿，李干佐等．化学学报，1997，55：322

12 Hoffmann H，Ulbricht W. Vesicle phases and their macroscopic properties. Recent Res Devel In Phys Chem，1998，2：113

13 Zhou S，Burger C，Chu B，et al. Science，2001，291：1944

14 Hoffmann H，Gräbner D，Hornfeck U，Platz G. J Phys Chem B，1999，103：611

15 陈宗淇，王光信，徐桂英编．胶体与界面化学．北京：高等教育出版社，2001

16 Beck R，Abe Y，Terabayashi T，et al. J Phys Chem B，2002，106：3335

第6章　乳状液、微乳液

6.1　乳状液的制备与性质

6.1.1　乳状液的制备[1]

乳状液是一种（或者几种）液体分散于另一种不相混溶的液体中形成的多相（非均相）分散体系。乳状液中以液滴（珠）分散的一相是分散相（不连续相），而另外一相是连续的，称为分散介质（连续相），乳状液中分散的液珠直径一般大于100nm。

在通常条件下乳状液的制备要考虑两个方面：①乳化剂的选择；②乳状液的制备方式，即把一种（或者几种）液体分散在另一种与其不相混溶的液体中要采取的方式。实验室中通常采取的方法是简单的手振动，采用间断的手振荡可以获得多分散性的、液珠大小不均匀、一般直径较大（通常约500～1000nm）的乳状液。采用手振动的方法制备乳状液时，要注意振动的间歇频率和强度，振动过于激烈和长时间振动，由于新形成的乳状液液滴需要一定的时间吸附乳化剂而达到稳定，在尚未达到稳定之前受到外界的剧烈振动，将使液珠相互之间的碰撞机会增多产生聚结现象。乳状液的形成是由液体分散成液珠，使体系具有巨大的表面积。一般的振动难于制备均匀细小乳状液。需要特殊的设备，提供更为剧烈的振动，达到细小乳状液制备的目的。因此，乳化设备的选择是很重要的。

① 机械搅拌。通常选择搅拌速率高的螺旋桨式搅拌器，在高速搅拌下使两种液体混合均匀。机械搅拌法所需要的设备简单、操作容易、投资也较少，是工业生产和实验室中较容易实现的方式，但该方法制备的乳状液分散性差、不均匀，并且容易混入空气。

② 胶体磨。胶体磨的形式很多，其分散能力因构造和转速的不同而不同。常用的胶体磨是盘式胶体磨，其结构如图6.1所示。盘式胶体磨转速约每分钟10000～20000转。A为空心转轴，与C盘相连，向一个方向旋转，B盘向另一方向旋转。分散相、分散介质和稳定剂从空心轴A处

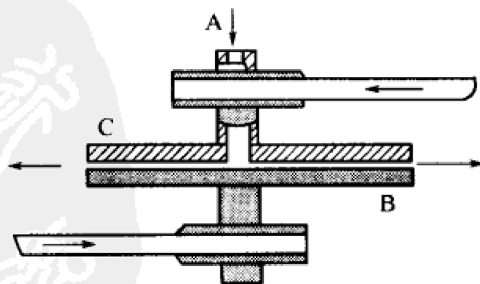


图6.1　盘式胶体磨

加入，从C盘与B盘的狭缝中飞出，用两盘之间的应切力将固体粉碎，可得1000nm左右的粒子。

③ 均化器。将被乳化的液体加压，从一个可以调节的狭缝中流过，以达到乳化的目的。均化器设备简单、操作方便，其中主要部件是一个泵，按制备乳状液的要求来加大压力、提高分散性。利用均化器的方法制备的乳状液具有分散程度高、均匀性好的优点，在市场上可以购得各种阀门结构不同的均化器。

④ 超声波乳化器。用超声波制备乳状液是实验室中常用的乳化方法之一，通常超声波是由压电晶体或者磁致伸缩来产生的。超声波方法制备乳状液，由于需要很大功率的超声设备，难以应用于实际的工业生产中。因此，上述各种方法应该综合考虑，考察各种制备乳状液的乳化效果，选择合适的制备手段。举例说明：若将50%的油用某种非离子型表面活性剂作为乳化剂，那么用各种不同形式乳化设备进行乳化的结果如表6.1所示。

表6.1 乳化方式与颗粒分布

乳化方式	粒子大小/μm		
	1%乳化剂	5%乳化剂	10%乳化剂
螺旋桨	不乳化	3～8	2～5
胶体磨	6～9	4～7	3～5
均化器	1～3	1～3	1～3

从上面表中数据可以看出：乳化器方式不同，乳化效率也不一样，而且对某一体系用一种方式分散时，最多可以达到某一分散度，企图利用延长时间的方法提高分散度是徒劳的。

6.1.2 乳状液性质的测定[2]

乳状液是一个非均相体系，一般简单分为W/O型和O/W型，此外，还有两种互不相溶的有机溶剂组成的油包油型乳状液，但应用较少。在乳状液中，至少有一种液体以液滴的形式分散在另一种液体中，分散的液珠直径一般大于0.1μm。单靠油水混合不易得到稳定的乳状液，即使形成了乳状液，不久又会分散成油水两相。加入一些表面活性剂可以得到比较稳定的乳状液，这类表面活性剂称为乳化剂，相应所得乳状液的类型也分为O/W型和W/O型乳化剂。

乳状液类型的测定，W/O型和O/W型乳状液在外观上并没有太大差别，可以采用以下几种方法简单鉴别。

① 稀释法。乳状液能被其外相液体稀释，凡是性质与乳状液外相相同的液体就能稀释乳状液，故可根据被稀释液体的性质判断乳状液类型，能被油稀

释的即为 W/O 型，反之则为 O/W 型。例如，牛奶可用水稀释而不能用植物油稀释，所以牛奶是 O/W 型乳状液。或将乳状液滴入水中，如能在水中扩散开，则为 O/W 型，若浮于水面，则是 W/O 型。

② 染色法。当乳状液外相（连续相）被染色时整个乳状液都会显色，而内相染色时只是分散的液滴显色，所以可以通过染色的效果区分乳状液的类型。常用的油溶性染料有苏丹红Ⅲ等，水溶性染料有荧光红、亚甲基蓝等。分别向乳状液中加入水溶性染料和油溶性染料，如果水溶性染料扩散溶解，而油溶性染料不扩散溶解则是 O/W 型乳状液，反之是 W/O 型乳状液。

③ 电导法。O/W 型乳状液有较好的导电性能，W/O 型却很差，因此可通过电导的测定来确定其类型。但此法并非完全准确，若水相含量很高的 W/O型乳状液，或使用离子型乳化剂所生成的 W/O 型乳状液，有时也具有较高的导电性。

④ 滤纸润湿法。水在纸上有很好的润湿铺展性能，将乳状液滴于滤纸上，如果液体迅速铺开，中心留有一小滴油则为 O/W 型乳状液，如果液滴不铺展即为 W/O 型乳状液。但这种方法对某些易于在滤纸上铺展的“油”（如苯、环已烷、甲苯）制成的乳状液不适用。如果滤纸事先用 $CoCl_2$ 溶液浸泡并烘干，滴上 O/W 型乳状液，外相水与氯化钴反应可变成紫色，而滴上 W/O 型乳状液氯化钴不变色，仍为蓝色。

⑤ 黏度法。由于在乳状液中加入分散相后它的黏度一般都是上升的，利用这一特点也可以鉴别乳状液的类型。如果加入水，比较其前后黏度变化，则黏度上升的是 W/O 型，反之为 O/W 型。

⑥ 光学方法。令光从一侧射入乳状液，乳状液粒子起透镜作用。若乳状液为水包油型则粒子起集光作用，用显微镜观察只能看到粒子的左侧轮廓光，若乳状液为油包水型则与上述情况相反，只能看到粒子右侧轮廓。或使用光学显微镜观察测定乳状液的折射率，利用油相和水相折射率的差异也可判断乳状液的类型。

⑦ 荧光法。该法类似于染料法，荧光染料能在紫外灯照射下产生颜色，而荧光染料一般是油溶性的，可溶于油相。根据乳状液加入荧光染料后在紫外灯照射下是否发荧光，可判断荧光染料是在连续相还是分散相，从而可鉴别其类型。

6.1.3 乳状液稳定性的测定

乳状液是高度分散的不稳定体系，存在着很大的界面和界面能。它总倾向于向界面能减小的方向变化。乳状液的不稳定性可能有以下几种表现方式：分层、聚结、絮凝、破乳和变型。根据不同的目的可采用不同的方法测定乳状液

的稳定性。通常有静置试验、高温静置试验、冻融试验、离心分离、粒度分布测定以及电导率测定等。

（1）温度耐受性试验

这是最常用的试验方法，是通过体系的热负荷变化，了解乳状液中絮凝、聚结变化的趋势以判断乳状液的稳定性。包括高温加速试验法、低温加速试验法、高温-低温循环加速法及冻结-融解试验法。

高温加速试验法的保存温度和保存时间一般为 40℃、6～12 周或 40～50℃、6～12 周；或使用特定的条件。

高温-低温加速试验是以实际的环境温度变化为标准的。通过高温和低温的交替变化了解乳状液的稳定性。一般程序为：＋5℃(10h)～45℃(12h) 循环交替变化进行 6 周实验，或－10℃、20℃、50℃三种温度各处理 24h 循环变化。

冻结-融化法是将乳状液冷却至冻结状态，然后升至常温使乳状液融化，反复循环，观察乳状液对分层的耐受能力。

用加热的方法进行稳定性试验应注意的问题是温度对使用的乳化剂溶解度的影响。设定的温度过高，乳化剂在内相与外相溶解度分配系数的改变，会造成乳状液变型。而设定的温度过低，乳化剂的溶解度降低会出现结晶，也会影响试验的准确性。一般以实际使用温度的上下限作为测定的温度范围。

（2）离心分离加速试验

乳状液在特定环境温度中静置一段时间后会出现分层现象。乳状液珠上浮或沉降的速度与珠滴的粒径、密度及所受重力成正比，而与体系的黏度成反比。离心分离是利用加大体系所受重力的方法，使珠滴上浮（或沉降）的速度加快的试验方法。

乳状液珠滴上浮或沉降符合下列公式

$$\lg(x_2/x_1)=[\upsilon(\rho_2-\rho_1)(2\pi n)^2(t_2-t_1)]/\kappa\eta$$

式中，x_1、x_2 是时间为 t_1、t_2 时乳液珠滴距旋转轴的距离；υ 是乳状液的体积；ρ_1、ρ_2 分别是分散介质和分散相（珠滴）的密度；κ 是与粒子形状有关的常数；η 是分散介质的黏度；n 是离心机每分钟的转数。

在温度一定条件下，可整理得到

$$\lg x_2=\kappa t+\lg x_1$$

即乳状液粒子所在位置到旋转轴距离的对数与时间成正比关系。用这种方法可以对同一种乳化剂配制的乳状液进行稳定性比较。在相同时间内乳状液珠滴被离心机旋转发生的位移越大，说明稳定性越差。但用这种方法比较化学结构不同的乳化剂配制的乳状液的稳定性时，难以得出正确结论。

（3）储存试验

检查乳状液稳定性时进行恒定温度储存试验是必要的。储存试验一般在低温(1～5℃)、高温(40℃)和常温下进行。在高温、低温下，界面膜减弱或破坏更容易，室温(20～25℃)试验一般连续2～3年。根据温度每升高10℃后为第一次反应双倍的原理，也可在高温下试验以确定常温储存稳定性。例如，如果乳状液在40℃，6个月内是稳定的，则在20℃它可以储存2年。

(4) Zeta电位判断

该法由Rambhan提出，用来判断O/W型乳状液的稳定性。在各种保存温度下，乳状液的Zeta电位的降低与时间呈直线关系。并且保存温度越高，Zeta电位降低越快。在各保存温度下，都是随着乳状液珠滴粒径的加大，其黏度和Zeta电位下降。在离心分离的情况下，乳状液的Zeta电位是随旋转离心的时间延长而降低的。Zeta电位的降低速率与旋转速度也有一定依存关系，旋转速度越快，乳状液珠滴粒径变大，Zeta电位降低也越多，稳定性也越差。Zeta电位是油滴表面吸附离子型表面活性剂形成的界面膜表面上电荷大小的指标。因此，可用Zeta电位的大小作为预测不同保存温度下离子型表面活性剂乳化剂配制乳状液稳定性的评价方法。此法不适合于非离子表面活性剂乳状液的稳定性评价。

6.2 表面活性剂在化妆品中的应用

化妆品是人们日常生活中的必需品。人的皮肤、毛发、口腔、牙齿都需要经常清洗和保护。随着生活水平的提高，对化妆品的需求量也越来越大。在这些化妆品中，表面活性剂起着润湿、乳化、分散、清洗、起泡等重要作用。

化妆品可分为皮肤用化妆品、毛发用化妆品、口腔卫生品及芳香化妆品。它们在外观上多种多样，但大都是利用表面活性剂的某些性质制成的。例如，利用其乳化性能进行乳化制取霜膏、奶液等；利用其增溶性增溶香精、油分和药剂制造透明化妆水；利用其分散性能分散色料和固体添加剂制取口红或打底粉等；利用其洗涤性能制取香波或清洁膏等。

6.2.1 表面活性剂在化妆品中的乳化及增溶作用[3]

很大一部分化妆品，如冷霜、雪花膏、奶液等，是水和油的乳状液。乳状液在化妆品生产中具有相当重要的地位。

(1) 水包油型乳状液

水包油型化妆品乳状液有雪花膏、奶液等。当采用烃类物质为油相时，要求作为乳化剂的表面活性剂的HLB值约为7～10，乳化矿物油时则为10～11，

若乳化硬脂酸则需更高的 HLB 值。制备油/水型乳状液的工艺操作一般为：根据所用蜡的不同，将油相加热至 60～90℃，并将油溶性乳化剂加入此相。加热时应注意避免局部过热而造成碳化或分解。将水相（包括水溶性乳化剂）加热至高于油相温度 5℃，然后根据配方的不同，将油相加入水相或将水相加入油相然后再进行转相。

（2）油包水型乳状液

油包水型化妆品乳状液有冷霜、清洁霜等。此类乳状液对乳化剂的选择余地较油/水型的少。对矿物油的蜡，所需乳化剂的 HLB 值约 4～5。此类乳状液在室温时的流动性受油相熔点和黏度的影响比受乳化剂 HLB 值的影响大。若采用矿物油、矿蜡和矿脂的混合物作油相，可制得在室温时柔软且具有一定稠度的产品。水/油乳状液的制法，一般是将水相(60～90℃）在螺旋桨搅拌下慢慢加入到油与乳化剂的混合物(65～85℃）中。制得的粗品再在 40～60℃下经均化器处理。此过程不能带入空气。

（3）增溶作用

增溶作用是乳化作用的一种特殊形式，通常属于油/水型。被增溶的油呈透明分散状，外观与真溶液相似，但不是真溶液。因乳化的颗粒大小仅为 0.05μm，增溶液呈透明状且对光不产生折射。组成增溶体系的一般要求是：水溶性的表面活性剂；能溶解于表面活性剂的被增溶的油；表面活性剂对被增溶物的高配比。制备增溶体系时，常将一份油溶解于数份乳化剂中，然后再加入到水或酒精的水溶液中，也有将水加入到油与乳化剂的混合物中的。用作增溶剂的表面活性剂一般应有较高的 HLB 值（约 15～17)。经常用的有聚氧乙烯酯类、醚类或醚酯类。增溶产品在制成时即应透明。被增溶物大多是液体，固体脂肪也可被增溶。当固体被增溶时，操作上比较困难，通常需要适宜的温度和转相技术。

6.2.2 液晶类化妆品[4]

液晶按形成条件的不同分为两类：第一类为热致液晶，通常为固态结晶加热到某一温度突然熔化生成液晶；第二类为溶致液晶，即由于溶质和溶剂的相互作用形成液晶体系，最常见的是由水和一些两亲分子组成的，它们在化妆品中应用很多。液晶按照分子聚集状态的排列又分三种：近晶型，比较黏稠，在显微镜下有特殊景象，最像结晶；向列型，在显微镜下呈现一缕一缕丝状结构，分子排列有一定取向；胆甾型，呈现螺旋结构，且具有偏振光二向色性，白光照射其表面时，一部分光被透过，一部分被反射，呈现出不同的颜色。将胆甾型液晶加入到化妆品中，可使其具有美观的颜色。

液晶在化妆品中的应用始于 20 世纪 80 年代末，其作用主要有两个：首先

是代替染料，既可减小由染料造成的对皮肤的刺激，又能将液晶装于透明水溶性基质中呈现出不同花纹，具有美丽的外观；其次是胆甾醇衍生物本身具有滋润作用，可营养皮肤。

应用于化妆品的液晶必须是无毒的，一般最好选用人体中存在的胆甾醇酯类，以避免对皮肤产生刺激。此外，化妆品中的液晶要求能在0～40℃发色，温度范围比较宽，经常需要用到混合液晶，为提高其显色性能，还常加入其他添加剂。常用的混合液晶显色剂配方如下。

组　分	配方1	配方2
胆甾醇油基碳酸酯	50.0	41.0
胆甾醇壬酸酯	30.0	10.0
胆甾醇异硬酸酯		30.0
胆甾醇肉豆蔻酸酯		4.0
胆甾醇氯化物	20.0	15.0
抗氧剂、紫外吸收剂	适量	适量

其制取的一般程序为：将配制好的液晶显色剂加热至70～80℃，使样品全部熔化，搅拌均匀，然后用灌装机加至透明膏中，液晶在化妆品中的用量为0.1%～10%。一般是以螺旋状、小粒状或其他美观的形状注入透明膏中，先在容器中填入透明凝胶基质，再用喷嘴把液晶混合物细细注入，此时使容器或喷嘴做成适当的圆形或椭圆形旋转。根据旋转速度或注入速度的变化，以及注入的不连续性等使透明基质中的液晶混合物呈线状和粒状等形状。

6.3　生物膜与表面活性剂

生物膜是指由糖类、脂类、蛋白质组装而成的一种薄膜结构，其厚度约为7～10nm，包括所有细胞都含有的细胞膜和真核细胞所特有的细胞器膜[5]。生物膜是与细胞起源、生命本质密切相关的重要结构，它以界面的形式把生命活动的各个区域划分开来，并保持和调节着各区内外环境，使各区内生命活动得以正常进行，是进行物质代谢、能量转换、神经传导、信息传递等生理活动的场所。生物膜的各种功能是由膜脂、蛋白质、多糖等成分通过精密而完美的组装及协同作用完成的，因此深入研究生物膜的组装结构与功能性的关系是非常重要的。

6.3.1　生物膜中的表面活性剂

生物化学的研究包括合成活性剂的利用，但更重要的是研究生物体物质本身表面活性的特点，利用表面活性物质与生物体物质复合物研究生物体物质的性质。生物膜的基本结构是由膜脂和膜蛋白等组成的基本性质决定的。

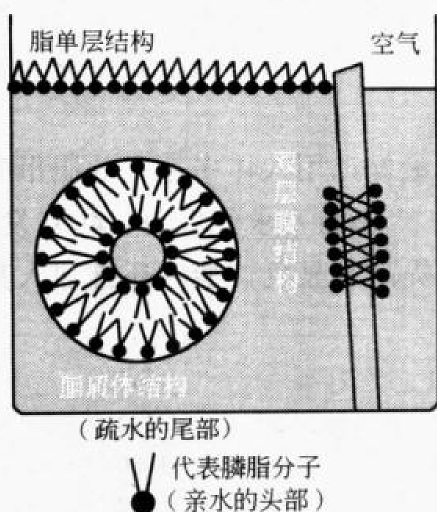


图 6.2　膜脂在水相中的 3 种结构示意

构成生物膜的膜脂都是两亲性分子(amphipathic)，是由一个头部和两条尾巴组成，头部相连处是亲水的甘油基团，尾部是疏水的脂肪酸链。膜脂的共性即同时具有亲水的头部和疏水的尾部使得它们在水溶液环境中能形成几种热力学上稳定的脂双层结构。两亲性分子相互平行排列，与膜表面垂直，上下两排形成脂双层结构，所有亲水性头部都朝向膜的内表面，疏水性的尾部在中间尾尾相连，呈平面、球形脂双层结构等形态，如图 6.2 所示。

脂质双分子层构成了生物膜的基质，蛋白质等物质就嵌入在这种脂质双分子层内或附着在其表面，通过与脂质的协同作用，完成生物膜的生理功能。

6.3.2　模拟生物膜

由于生物膜的组成、结构和功能极为复杂，因而深入研究组装结构与功能性显然是十分困难的。因此，抛开复杂的生物体特有的生物因素，从各种相对简单的模型体系自组装的纯物理化学角度出发，研究某些比较单纯但相对深入的过程，对揭示膜蛋白和膜脂分子间相互作用所导致的各种自组装介观结构性质、介观结构间的相互作用与宏观功能性的关系具有一定的作用。由表面活性剂所组成的双层与生物细胞膜中类脂所组成的双分子层结构很类似，被称为模拟生物膜。两亲性分子自组装平面类脂双层膜(bilayer lipid membrane，BLM)可以作为生物膜研究的合适模型，可用来揭示生物膜的许多分子机理。生物膜具有脂质双亲性螺旋结构，呈多种形态。研究证明生物膜确实不是普通流体，而是液晶。有关生物膜较为前沿的理论是液晶生物膜模型理论，它可以解释生命科学中的许多现象。例如，细胞膜的融合、生物膜上的蛋白质的奇异扩散等。近 20 年来，天然的和合成的两亲分子形成囊泡的研究引起了人们的注意，人工合成的两亲分子构成的囊泡因其在了解生物膜本质及发展新的膜模拟技术方面的重要意义而受到日益广泛的关注，并已成为研究生物膜的理想模型体系[6]。磷脂分散在水中自然形成多层囊泡，每层均为脂质的双分子层；囊泡中央和各层之间被水相隔开，双分子层厚度约为 4nm。后来，将这种具有类似生物膜结构的双分子小囊称为脂质体。另外，还有高分子有序自组装超薄膜模型等。所有这些模型对深入认识细胞膜的组装结构与功能性具有很大的促进作用。

6.4 食品用表面活性剂

表面活性剂在食品工业中的作用，是使油脂类和亲水性物质均匀混合、分散，使产品的流变性变好，改善外观、风味、可口性、保存性。在食品工业中表面活性剂通常作乳化剂，称为食品乳化剂。它是一类重要的食品添加剂，在食品加工过程中，除起表面活性剂的乳化、分散、悬浮、起泡、润湿、增溶、助溶、破乳等作用外，还发挥多种其他功效，如增稠、润滑、保护、抑泡、消泡等作用，还能与食品中的类脂、蛋白质、碳水化合物相互作用，对改进和提高食品质量起着重要作用[7]。它不仅对食品风味没有不良影响，而且在人体消化过程中可被分解吸收或排出体外，对人体健康也无不良影响。表面活性剂在食品工业中的应用方式有两种：一种是添加到食品原料或半成品中并存在于最终制成品中作为添加剂起到调节、改良食品有关功能特性的作用；另一种是在食品生产加工过程中作为辅助剂，并不存在于最终制成品中，或要求在最终产品中含量越低越好。无论以何种方式利用表面活性剂，都必须保证对人体无毒副作用，不污染环境，符合有关食品卫生法规的要求。

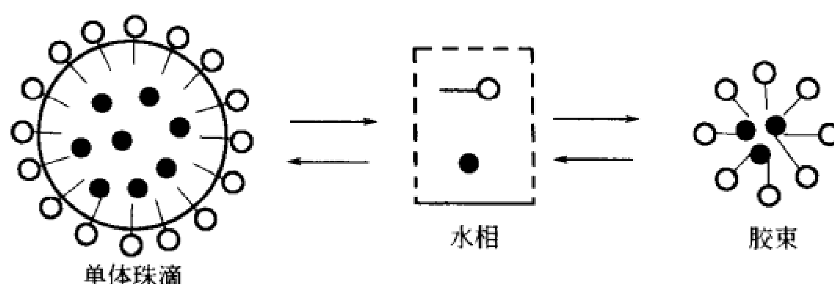
食品乳化剂分为天然与合成两大类[8]。天然食品乳化剂主要是由蛋黄制取的蛋黄卵磷脂和从大豆制取的大豆卵磷脂，是一类已有很长使用历史的食品乳化剂，但由于是多种成分的混合物，使用过程中存在有异味、易变色等问题，使其应用受到限制，但近年来改进其性能的研究取得进展，使卵磷脂在食品中的使用重新受到重视。蛋白质中的氨基酸可有亲水基或疏水基侧链，因此蛋白质实际上是一种两性的天然高分子表面活性剂，它在国外常被用作食品乳化剂。合成食品乳化剂是用油脂等天然原料利用现代化学合成方法制成的，都是经过充分的毒理学评价，确认安全性高。对人体无任何不良影响，同时证明能满足食用加工的各种工艺性要求才被允许用于食品。目前使用的合成食品乳化剂是各种脂肪酸多元醇酯及其衍生物，其中蔗糖脂肪酸酯的用量最大。根据多元醇可分为甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、失水山梨醇脂肪酸酯几类。另外，聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚的聚醚型非离子表面活性剂，由于其毒性小，也常在食品中做乳化剂和赋形剂使用。而阴离子表面活性剂如脂肪酸盐、十二烷基硫酸钠等，由于有很好的润湿能力和起泡力，在严格限定的特殊情况下可用作食品润湿剂和起泡剂。

6.5 乳液聚合

生产聚合物的实施方法有四种，即本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合及乳液聚合[9]。乳液聚合是在用水或其他液体作介质的乳液中，按胶束机理或低聚

物机理生成彼此孤立的乳胶粒，在其中进行自由基加成聚合或离子加成聚合来生产高聚物的一种聚合方法。

许多油类、烃类（包括单体）在水中的溶解度很小。但是向水中加入少量乳化剂后，其溶解度显著增大，这种现象称作增溶现象。形成胶束的乳化剂分子亲水端朝外，而亲油端朝里。亲油端彼此靠在一起形成水相中的“油相”。根据“相似者相溶”原理，胶束倾向于吸收一定量的加入到乳化剂溶液中的“油”到它的中心，而使这些被吸收的“油”稳定地分散在水相中，使油在水相中的溶解度加大，导致增溶作用。



对于在充分混合的间歇反应器中进行的乳液聚合过程来说，根据反应机理可以将时间——转化率关系分成四个阶段，即分散阶段、阶段Ⅰ（乳胶粒生成阶段）、阶段Ⅱ（乳胶粒生长阶段）及阶段Ⅲ（聚合反应完成阶段）。

6.5.1 乳液聚合过程的四个阶段

（1）分散阶段

在向间歇搅拌釜中加入引发剂以前，先向反应釜中加入水，并逐渐加入乳化剂。当乳化剂浓度达到 cmc 值时，开始出现胶束，每个胶束大约由 50～200 个乳化剂分子组成，尺寸约为 5～10nm。微观上看，单分子乳化剂和胶束乳化剂之间建立了动态平衡。向系统中加入单体以后，在搅拌作用下，单体分散成珠滴。部分乳化剂被吸附在单体珠滴表面上，形成单分子层，乳化剂分子的亲水端指向水相，而亲油端指向单体珠滴中心。由此可见，在分散阶段乳化剂分子以单分子乳化剂溶解在水相中、形成胶束和被吸附在单体珠滴表面上三种形式而存在；加入系统中的单体也有三个去向，即存在于单体珠滴中，以真溶液的形式溶解在水相中以及增溶在胶束中。

（2）阶段Ⅰ（乳胶粒生成阶段）

引发剂分解出的自由基可扩散到胶束中，也可扩散到单体珠滴中。当一个自由基扩散进入一个增溶胶束中以后，就在其中引发聚合，生成大分子链，于是胶束就变成被单体溶胀的聚合物颗粒，即乳胶粒。这个过程就称为胶束的成核过程。聚合反应主要发生在乳胶粒中。随着聚合反应的进行，乳胶粒中的单体逐渐消耗，水相中呈自由分子状态的单体分子不断扩散进乳胶粒中进行补

充，以满足乳胶粒中进行聚合反应的需要。已成核的乳胶粒尺寸不断长大，乳胶粒的表面积逐渐增大。这样，越来越多的乳化剂从水相吸附在乳胶粒表面，使溶解在水相中的乳化剂不断减少，以至最后胶束消失。

(3) 阶段Ⅱ（乳胶粒生长阶段）

在该阶段期间，引发剂继续在水相中分解出自由基。因为乳胶粒的数目要比单体珠滴的数目大得多，大约 10000 个乳胶粒才有一个单体珠滴，所以自由基主要向乳胶粒中扩散。在乳胶粒中引发聚合，使得乳胶粒不断长大。另外在乳胶粒中自由基也会向水相扩散，当单体在水相中的溶解度较大时，这一扩散过程比较明显。于是在水相和乳胶粒之间就建立起了动态平衡。胶束会逐渐消失，乳化剂将分布在三种位置上，即溶解于水相、被吸附在乳胶粒表面以及吸附在单体珠滴表面上。此三种位置上的乳化剂也处于动态平衡状态。随着乳胶粒逐渐长大，其表面积增大，需要从水相吸附更多的乳化剂分子，覆盖在新生成的表面上，致使在水相中的乳化剂浓度低于临界胶束浓度，甚至还会出现部分乳胶粒面积被乳化剂分子完全覆盖，这样就会导致乳液体系表面自由能提高，使得乳液稳定性下降，以致破乳。

(4) 阶段Ⅲ（聚合反应完成阶段）

在阶段Ⅲ，因为单体珠滴消失了，在乳胶粒中进行聚合反应只能消耗自己储存的单体，而得不到补充，所以在乳胶粒中聚合物的浓度越来越大，内部黏度越来越大，大分子彼此缠绕在一起，致使自由基链的活动性减小，自由基彼此碰撞而终止的机会大大减小，这样就使反应区（乳胶粒）中自由基浓度显著地增大，在反应后期反应速率不仅不下降，反而随转化率的增加大大地加速。

6.5.2 乳液聚合用乳化剂

乳化剂是可以形成胶束的表面活性剂[10]。按照乳化剂分子中亲水基团性质的不同可将乳化剂分成四类，即阴离子型乳化剂、阳离子型乳化剂、非离子型乳化剂及两性乳化剂。

① 阴离子型乳化剂。根据阴离子种类有羧酸盐类、硫酸盐类、磺酸盐类、脂肪醇磷酸酯盐类。

② 阳离子型乳化剂。根据阳离子的种类细分为胺盐、季铵盐类。

③ 非离子型乳化剂。有酯型、胺型、醚型、酰胺型。

④ 两性乳化剂。分为羧酸型、硫酸酯型、磷酸酯型、磺酸型。

6.5.3 乳化剂对聚合反应的影响

(1) 乳化剂对聚合速率和聚合度的影响[11]

根据乳液聚合经典理论，聚合反应速率 r_p 及乳液聚合物的平均聚合度 $\overline{X}_n$，可用如下公式表示

$$r_p = K_p[M][I]^{2/5}[S]^{3/5}$$

$$\overline{X}_n = K[M][I]^{-3/5}[S]^{3/5}$$

式中，K_p 为链增长速率常数；[M] 为单体浓度；[I] 为引发剂浓度；K 为常数；[S] 为乳化剂浓度。

由上两式可以看出，聚合反应速率及聚合物的平均聚合度均与乳化剂浓度的0.6次方成正比。凡能满足这两个方程的系统叫作理想乳液聚合系统。对于在水中溶解度极小的单体例如苯乙烯、丁二烯等，基本上符合理想乳液聚合机理。当乳化剂浓度越大时，聚合反应速率越大。

(2) 乳化剂浓度对乳胶粒数目的影响

当乳胶粒浓度增大时，所生成的乳胶粒数目增多，乳胶粒的平均直径变小。在一定范围内可用调节乳化剂浓度的方法来调节乳胶粒的粒度。但是，为增大乳胶粒直径而使乳化剂浓度降低得太多，又会引起乳液稳定性变差和聚合反应速率大幅度地降低，这在工业上是不能接受的。

(3) 乳化剂对胶乳稳定性的影响

保持乳液体系稳定是成功地进行乳液聚合的必要条件。而乳化剂的种类、乳化剂的浓度以及影响乳化剂乳化作用的各种因素都会影响胶乳的稳定性。当乳化剂浓度低时，仅部分乳胶粒表面被乳化剂分子覆盖。在这样的条件下乳胶粒易发生聚结，由小乳胶粒生成大乳胶粒，严重时会发生凝聚，造成挂胶和抱轴，轻则降低了收率，降低了产品质量，重则影响生产的进行，甚至发生事故。

(4) 保护胶体

在乳液聚合系统中常常要加入一些其他物质如动物胶、明胶、甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚乙烯醇、聚环氧乙烷等。严格来讲，这些物质并非乳化剂，因为它们在水溶液中并不形成胶束，通常将其称为保护胶体。在实际生产中，大多将这些物质和主乳化剂联合使用，以控制乳胶粒尺寸、粒度分布以及增加乳液的稳定性。

6.5.4 聚合物乳液的稳定性

在乳液聚合体系中，由于表面活性剂的加入而降低了界面能，因而所生成的颗粒能稳定地分布在介质中，形成处于热力学亚稳状态的聚合物乳液[12,13]。在乳液体系中，乳胶粒能否做成稳定的乳液决定于它们所处的条件。在一定条件下，是稳定的乳液体系，而在另外一些条件下，如在强烈的机械力作用下、长期放置时、在低温下或者当加入某些物质时等，乳液却又成为不稳定体系，导致破乳或凝聚。聚合物乳液承受外界因素对其破坏的能力称作聚合物乳液的稳定性。

聚合物乳液稳定性的影响因素很多，主要有电解质、机械作用、放置时间、表面活性剂以及冻结和熔化的影响等。

(1) 电解质

聚合物乳液的稳定性与电解质浓度有密切的关系[14,15]。在中等电解质浓度下，在乳液体系中的乳胶粒杂乱无章地排列，并且不停地进行布朗运动，当两个乳胶粒接近的时候，产生瞬时推斥力，将两个乳胶粒又推开来。当电解质浓度减小，静电斥力作用范围增大，致使乳胶粒一个个整齐地排列起来，故称“液晶”。在这种情况下，乳胶粒之间长时间地接触，并相互推斥，乳液系统呈现很高的稳定性。当电解质浓度增加，双电层被压缩至一个很小的厚度，此时聚合物乳液成为不稳定体系：对乳胶粒直径较大的体系来说，将出现絮凝现象，在絮凝物中乳胶粒间呈现某种程度的微弱结合；对乳胶粒直径小的体系来说，将出现凝聚现象，乳胶粒借助强大的吸引力紧密地结合为一体。

(2) 表面活性剂及保护枝体

表面活性剂可分为阴离子型、阳离子型以及非离子型三类。在加入表面活性物质以后，可出现几种不同的吸附方式，对乳液起到不同的稳定作用；另外吸附或接枝在乳胶粒表面上的水溶性大分子链，也会对乳液起稳定的作用。

(3) 机械作用

在乳液聚合过程中的机械搅拌，在乳液存放、运输过程中的泵送、转移，以及在应用过程中的混合、处理等都会使聚合物乳液受到各种形式的机械剪团作用，给予乳胶粒相当大的能量，当能量超过了聚结活化能时，乳胶粒就会越过势能屏障使乳液失去稳定性而发生凝聚。

(4) 冻结及熔化

当聚合物乳液遇到低温条件时会发生冻结，冻结相消融会影响乳液的稳定性，轻则造成乳液宏观黏度升高，重则造成乳液的凝聚。

(5) 长期放置的影响

聚合物乳液在长期放置过程中由于布朗运动会发生乳胶粒之间的碰撞而导致凝聚。同时由于重力的作用也会导致乳胶粒的沉降或升浮，而形成凝聚层。不可避免地形成不可逆的凝聚体而遭破乳。另外，在放置过程中也会发生某些化学变化，影响聚合物乳液的放置稳定性。

6.6 洗涤用品

严格地讲，洗涤用品可分为肥皂和合成洗涤剂两大类。肥皂是指含有至少8个碳原子的脂肪酸或混合脂肪酸的碱性盐类的总称，是一类古老的洗涤用品，其起源可追溯到公元前2800多年。根据肥皂中所含阳离子的不同，又可

分为钠皂、钾皂、铵皂、有机碱皂等；合成洗涤剂则是近代文明的产物，它以表面活性剂为活性组分，内含助剂、抗沉淀剂、酶、填充剂等多种辅助组分，起源于20世纪初的德国，它出现后很快便取代肥皂成为主要的洗涤用品。下面将以合成洗涤剂为例进行讨论。

6.6.1 洗涤机理

洗涤机理，或称去污过程[16]，是极为复杂的，与污垢种类、基质性能、表面活性剂和助剂的种类及结构密切相关，而其过程又是多种物理化学现象在不同情况下的综合，迄今还难有圆满的理论加以阐明。一般认为，去污过程可大致分为以下几个步骤：①洗涤剂对被洗物基质和污垢的润湿；②洗涤剂在被洗物和污垢界面间的渗透；③洗涤剂使油性污垢增溶、乳化；④洗涤剂使固体污垢从被洗物上解脱并分散在洗涤液中；⑤防止已被乳化的油性污垢和已被分散的固体污垢重新再沉积在被洗物的表面；⑥通过用清水漂洗将污垢与残存的洗涤剂一起排出。

虽然目前还没有圆满的理论阐明所有的去污过程，幸运的是，仍可以用一些简单的模型来概括一些个别现象。研究得最多和最成熟的是液体油性污垢的去除过程[17]，它可以简单表述如下。

(1) 洗涤液对基质和污垢的润湿及在界面间的渗透

以A表示空气，B表示洗涤液，S表示基质，P表示污垢，则洗涤液扩散到基质表面和污垢表面的扩散系数 S_{BS} 和 S_{BP} 可分别表示为

$$S_{BS}=\gamma_{SA}-\gamma_{SB}-\gamma_{AB}$$

$$S_{BP}=\gamma_{PA}-\gamma_{PB}-\gamma_{AB}$$

式中，γ_{SA}、γ_{SB} 分别表示基质和空气、基质和洗涤液间的界面张力；γ_{PA}、γ_{PB} 分别表示污垢和空气、污垢和洗涤液间的界面张力；γ_{AB} 表示洗涤液和空气间的界面张力。

扩散系数为正值时，表面自然地润湿，为负值时为将表面完全润湿还需施加外力。对于特定的洗涤对象，γ_{SA}、γ_{PA} 基本不变，那么，从式中可以很容易地看出，降低 γ_{SB}、γ_{PB} 和 γ_{AB} 有利于润湿。合成洗涤剂中的活性组分表面活性剂正是通过降低这三种界面张力从而达到润湿被洗物的目的。

另外，若基质或污垢表面疏水，则 γ_{SA}、γ_{PA} 变小，导致 S_{BS} 和 S_{BP} 的值变小甚至为负值，为了把基质和污垢完全润湿必须施加外力，这就是在洗涤时必须用手搓或者用洗衣机搅拌的原因之一。

(2) 油性污垢的去除

在上述润湿和渗透的作用下，原来以膜状附着在基质上的油污逐渐蜷缩成油珠，在擦洗或搅拌下脱离。

油污和基质表面的接触角 θ 与各界面的界面张力之间存在下列关系[18]

$$\cos\theta=\frac{\gamma_{SB}-\gamma_{SP}}{\gamma_{BP}}$$

式中，γ_{SP}、γ_{BP}分别为污垢和基质、污垢和洗涤液间的界面张力。

接触角 θ 的大小直接影响到油污的去除难易程度。若 $\theta=180°$，油污可自动完全从基质表面去除；若 $90°<\theta<180°$，油污不可能自动除去，须借助液流的冲击才能完全除去；若 $\theta<90°$，大部分油污可以除去，但仍将有少量油污残存于固体表面，须借助液流的冲击或表面活性剂胶束的增溶作用才能彻底除去，换言之，需增大擦洗强度或增加洗涤剂的用量才能达到理想的洗涤效果。

除液体油污外，对固体污垢的去除过程也有较多研究。固体污垢的脱离去除大都是藉吸附双电层相互排斥及系统中的机械功进行的。除去小污垢粒子所需的单位面积的力大于大污垢粒子。粒径小于 0.1μm 污垢粒子难从衣料上去除。

6.6.2 洗涤用表面活性剂

表面活性剂是洗涤剂的活性成分，可用作合成洗涤剂原料的表面活性剂品种繁多，其中长链阴离子表面活性剂占据主导地位，醚类非离子表面活性剂也占有很大比重。近些年来，由于人们环保意识逐渐增强，各种对环境友好的洗涤剂用表面活性剂新品种不断涌现。目前，洗涤剂用表面活性剂主要有以下几类[19]。

(1) 烷基苯磺酸钠(LAS，ABS)

烷基苯磺酸钠是当今世界各地生产洗涤剂用量最多的表面活性剂，市场上各种品牌的洗衣粉几乎都是用它作主要成分配制而成的。它属于阴离子表面活性剂，其产量占表面活性剂总产量的近 1/3。它的生物降解度与毒性试验曾数次验证，是在环保允许范围内，可说是对人体无害。

(2) 烷基硫酸钠(AS)

烷基硫酸钠又称脂肪醇硫酸钠，也是商品洗涤剂的主要成分之一，也是阴离子表面活性剂的一个重要品种。它的分散力、乳化力、去污力都很好，可用作重垢织物洗涤剂及轻垢液体洗涤剂，用于洗涤毛、丝织物，也可配制餐具洗涤剂、香波、地毯清洗剂、牙膏等。

(3) 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)

AES 的缺点之一是溶解度小，不充分稀释便得不到透明液体。为解决这一难题，可通过加成反应将环氧乙烷引入高级醇制成烷基聚氧乙烯醚，然后再进行硫酸化，经中和得到 AES。它易溶于水，在较高浓度下也显示低浊点，而且去污力及发泡性都好。AES 被广泛用作香波、浴液、餐具洗涤剂等液洗

配方，当它与LAS复配时，有去污增效作用。

(4) 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)

AEO是非离子表面活性剂系列产品中最典型的代表，与LAS一样，是当今合成洗涤剂最主要的表面活性剂之一。

(5) 烷基酚聚氧乙烯醚(APE)

APE也是洗涤剂中常用的非离子表面活性剂，常用的烷基酚有辛烷基酚、壬烷基酚等。它主要用于各种液状、粉状洗涤剂配方，但由于生物降解性不够好，有些国家和地区开始限制APE的使用。

(6) 烷基糖苷(APG)

APG是20世纪90年代开发出的一种新型表面活性剂，由于表面活性高、泡沫丰富、去污和配伍性好，而且无毒、无刺激，生物降解既迅速又彻底，受到了人们的普遍关注，被认为是继LAS、醇系表面活性剂之后，最有希望的一代新的洗涤用表面活性剂。

APG是由天然的脂肪醇及天然碳水化合物制得，在生态、毒理及皮肤病学方面都是安全的，因此，APG又被称为“绿色”产品。APG可广泛用于配制洗衣粉、餐具洗涤剂、香波及浴液等。

6.6.3 增效助表面活性剂

合成洗涤剂中除表面活性剂外还要有各种助剂和辅助助剂，才能发挥良好的洗涤能力。助剂和辅助助剂本身有的有去污能力，但很多本身没有去污能力，在加入助剂和辅助助剂后，可使洗涤剂的性能得到明显的改善，或可使表面活性剂的配合量降低[20]，因此，可以称为洗涤强化剂或去污增强剂，是洗涤剂中必不可少的重要组分。

助剂和辅助助剂有如下几种功能：①对金属离子有螯合作用或有离子交换作用以使硬水软化；②起碱性缓冲作用，使洗涤液维持一定的碱性，保证去污效果；③具有润湿、乳化、悬浮、分散等作用，在洗涤过程中，使污垢能在溶液中悬浮而分散，能防止污垢向衣物再附着和抗再沉积作用，使衣物显得更加洁白。

洗涤剂助剂可分为无机助剂和有机助剂两大类，其发展经历了由三聚磷酸钠→4A沸石→层状硅酸盐的转变。辅助助剂有抗沉淀剂、漂白剂、酶、阻染色剂等在此不再一一赘述，读者可参考相关文献或参考书。

6.7 农药微乳剂

大部分农药原药是不溶于水的，必须加工成一定的剂型如乳油、可湿性粉剂等才能使用。乳油中的甲苯、二甲苯、卤代烃等有机溶剂每年都要消耗大量

的石油资源。更为严重的是，这些有机溶剂对环境不友好，施用后会对大气、土壤、水源等造成严重污染，而且，由于其易燃，给生产、运输和储藏造成诸多的不便。因此，世界各国都在积极进行以水为分散介质的农药新剂型的开发，其中，农药微乳剂引起了人们的普遍重视。

所谓农药微乳剂就是根据微乳液理论[21]，以水为主溶剂，不用或少用有机溶剂，在表面活性剂（乳化剂）、助表面活性剂的作用下将不溶于水的农药原药配制成热力学稳定的微乳液。为了改善农药微乳剂的各种理化性能，还可在其中加入稳定剂、抗冻剂等多种辅助助剂。与其他农药剂型相比，农药微乳剂除了上面提到的节约资源、保护环境、储运安全等优点外，在实际使用中还有如下优点。

6.7.1 高的稳定性

农药在配制后直到使用前，一般要经过长时间的储存，使用时要求经过加水、稀释和简单搅拌后能保持均匀的状态，以便通过喷雾器喷洒。像可湿性粉剂、悬浮剂和各种乳剂等稀释后都是不稳定的多相体系，而微乳液是热力学稳定体系，可以长期放置而不发生相分离，稀释后仍是热力学稳定体系。

6.7.2 高的传递效率

农药使用的方式一般是喷洒，要求形成的雾滴不能过大或过小，以防止滑落或飘逸，影响在叶面上的黏附。微乳体系含有较高浓度的表面活性剂，可有效地降低表面张力，可以产生较小的雾滴，且雾滴到达叶面上时往往给出小的接触角，这样，就使得雾滴在到达叶面后通常不会发生反弹，避免了滑落和飘逸；同时，由于雾滴与叶面间的接触角很小，使得农药在叶面上的铺展面积变大；最后，当雾滴蒸发时往往形成黏度很大的液晶相，使沉积物能牢固的黏附在叶面上，不易被雨水冲洗掉。

6.7.3 促进向动植物组织内部的渗透

微乳在增强农药药效方面的最重要功能之一是增强了农药向动植物组织中的渗透。这里包含两种互相补偿的效应：一种是由于微乳使药液的界面张力明显降低，使药液容易克服动植物表皮组织中的毛细管阻力，而能以较高的渗透速率渗入组织内部[22]；另一种是微乳对农药主成分的增溶增加了药液和动植物表皮间的浓度梯度，使农药成分的扩散速率增加，从而促进了通过扩散的传递作用。

国际上从 20 世纪 80 年代开始研制农药微乳剂，迄今已有很大进展。在西方发达国家，包括农药微乳剂在内的水基性农药已有逐步取代乳油的趋势。我国从 20 世纪 90 年代开始农药微乳剂的研制工作，目前已开发出 20%及 8%氰戊菊酯、20%北农一号、20%杀虫阎王、10%甲氰菊酯、10%丰微、0.3%阿

维菌素、5%高效氯氰菊酯、10%氯氰菊酯以及35%草敌等农药微乳剂。但总体看来，我国与世界先进水平仍有一定差距，乳油和可湿性粉剂仍然占据农药市场的主导地位。要改变这一状况，还需要有志于此的广大科学工作者的不懈努力。

参 考 文 献

1 Kawaguchi M, Tsujino T, Kato T. Langmuir, 2000, 16 (13): 5568~5572

2 Chaiyasit W, Silvestre M P C, McClements D J, Decker E A . J Agric Food Chem, 2000, 48 (8): 3077~3080

3 Weiss J, McClements D J. Langmuir, 2000, 16 (14): 5879~5883

4 Loudet J C, Richard H, Sigaud G, Poulin P. Langmuir, 2000, 16 (16): 6724~6730

5 Tsai H-A, Huang D-H, Ruaan R-C, Lai J-Y. Ind Eng Chem Res, 2001, 40 (25): 5917~5922

6 Olsson U, Wennerstrom H. JPhys Chem B, 2002, 106 (20): 5135~5138

7 Mancuso J R, McClements D J, Decker E A. J Agric Food Chem, 2000, 48 (2): 213~219

8 Chevalier F, Chobert J-M, Genot C, Haertle T. JAgric Food Chem, 2001, 49 (10): 5031~5038

9 Pokhriyal N K, Sanghvi P G, Shab D O, Devi S. Langmuir, 2000, 16 (14): 5864~5870

10 Karaaslan U, Parlaktuna M. Energy & Fuels, 2000, 14 (5): 1103~1107

11 Rule J D, Wilson S R, Moore J S. J Am Chem Soc, 2003, 125 (43): 12992~12993

12 Nishikawa T, Nishida J, Ookura R, Nishimura S-I, Scheumann V, Zizlsperger M, Lawall R, Knoll W, Shimomura M. Langmuir, 2000, 16 (3): 1337~1342

13 Kyriacou M S, Hadjiyannakou S C, Vamvakaki M, Patrickios C S. Macromolecules, 2004, 37 (19): 7181~7187

14 Perrin P, Devaux N, Sergot P, Lequeux F. Langmuir, 2001, 17 (9): 2656~2663

15 Wang X, Boya B, Sudol E D, El-Aasser M S. Macromolecules, 2001, 34 (26): 8907~8912

16 Singh N. J Agric Food Chem, 2002, 50 (22): 6434~6439

17 Gray H N, Jorgensen B, McClaugherty D L, Kippenberger A. Ind Eng Chem Res, 2001, 40 (16): 3540~3546

18 Graf K, Riegler H. Langmuir, 2000, 16 (11): 5187~5191

19 Grotli M, Rademan J, Groth T, Lubell W D, Miranda L P, Meldal M. J Comb Chem, 2001, 3 (1): 28~33

20 Kruk M, Jaroniec M, Ryoo R, Joo S H. Chem Mater, 2000, 12 (5): 1414~1421

21 Testard F, Zemb Th. Langmuir, 2000, 16 (2): 332~339

22 Cristini V, Hooper R W, Macosko C W, Simeone M, Guido S. Ind Eng Chem Res, 2002, 41 (25): 6305~6311

第7章 分散体系的流变性质

所谓流变性质[1,2]，是指物质在外力作用下的变形和流动性质。胶体的流变性质非常重要，许多重要的生产问题如油漆、钻井液、陶土的成型等都与之有关。本章只讨论流变性的一些基本概念和现象，不涉及复杂的数学处理。研究对象也仅限于固体分散在液体中的溶胶或悬浮体。

7.1 流变性质的基本概念与规律

7.1.1 基本概念

(1) 切变速率和切应力

流速不太快的流体，可看作是许多相互平行移动的液层组成（见图7.1），各层的流速 v 不同。在垂直于液体流动方向上，流速随距离 x 的变化率称为切变速率，用 D 表示，则 $D=\frac{dv}{dx}$，D 的单位为 s^{-1}。因为存在切变速率，相临两层中流动较慢的液层阻滞较快液层的流动，产生流动阻力。为了使液层保持一定的切变速率，必须对它施加一个与阻力相等的反向力，在单位面积的液层上所施加的这种力称为切应力，用 τ 表示，单位为 N/m^2。D 和 τ 是表征体系流动性质的两个基本参数。

(2) 牛顿公式和黏度

纯液体和大多数小分子溶液，在层流条件下其切应力和切变速率成正比

$$\tau=\eta D \qquad (7.1)$$

这就是著名的牛顿（Newton）公式。式中的 η 是比例常数，称为黏度，国际单位是 Pa·s。η 代表物质在流动时内摩擦力的大小。黏度标准的定义为：将两块面积为 $1m^2$ 的板浸在液体中，两板距离为 1m，若加 1N 的切应力，能使两板的相对速度为 1m/s，则此液体的黏度为 1Pa·s。液体流动时，为克服摩擦阻力而消耗一定能量（转变成热），所以从能量角度看，黏度也可定义为单位剪切速率下，单位体积和单位时间内所消耗的能量。

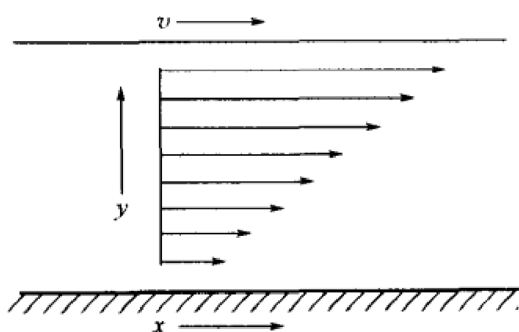


图7.1 流动时形成速度梯度

凡符合牛顿公式的流体称为牛顿流体，其特点是黏度只与温度有关，与

切变速率无关。不符合牛顿公式的流体称非牛顿流体，τ 与 D 无正比关系，比值 τ/D 不是常数，而是 D 的函数，用 η_a 表示，此时的 τ/D，称为表观黏度。

(3) 层流和湍流

体系的流动处于恒稳状态，体系中任一点的流速（大小和方向）不随时间而变化时，称为层流。牛顿公式只有在层流状态下才成立。当流速超过某一限度时，有不规则的或随时间而改变的旋涡生成，这时称为湍流。流体的流动状态可以用雷诺（Reynolds）数（Re）来表示，它是一个无量纲量。Re 超过某一临界值时，层流就变成湍流。对于管中流动的液体，

$$Re=\frac{vd\rho}{\eta} \tag{7.2}$$

式中，v 为流速；d 为管直径；ρ 为液体密度。

临界 Re 约在 1400～2000 之间。

7.1.2 稀分散体系的黏度

液体流动时，为克服内摩擦阻力需消耗一定的能量，倘若液体中存在粒子，则流体的流线在粒子附近受到干扰，这就要消耗额外的能量，所以分散体系的黏度均高于纯溶剂的黏度。通常溶胶黏度 η 与溶剂黏度 η_0 之比称为相对黏度 η_r。

(1) Einstein 黏度定律

1906 年，Einstein 根据流体力学理论推导出稀分散体系的黏度方程

$$\eta=\eta_0(1+2.5\varphi) \tag{7.3}$$

式中，φ 为体系中分散相的体积分数。

在推导式（7.3）时曾假设：①粒子是远大于介质分子的圆球；②粒子是刚体，完全为介质润湿；③分散体很稀，粒子间无相互作用；④无湍流。

对于较浓分散体系，粒子间相互干扰，Einstein 公式不再适用，黏度与分散相体积分数的关系可表示为

$$\eta_r=1+k_1\varphi+k_2\varphi^2+\Lambda \tag{7.4}$$

式中，k_1，k_2，Λ 是常数。

对球形粒子，$k_1=2.5$，k_2 由 Simha 推出其值为 14.1。

(2) 粒子形状对黏度的影响

分散体系流动时，固体粒子既有平移运动，也有旋转运动。当粒子形状不同时，对运动所产生的阻力有很大差异。在体积分数相同的情况下，非球形粒子具有更大的“有效水力体积”（见图 7.2），因而阻力更大，分散体系的黏度

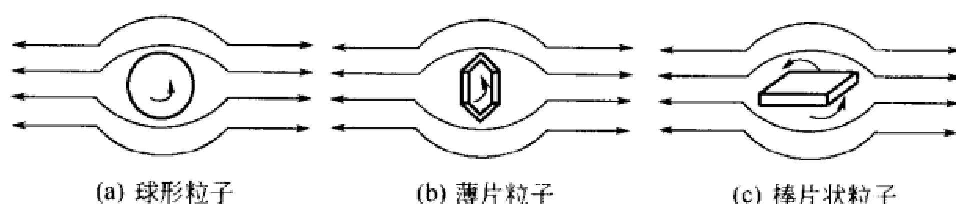


图 7.2　粒子形状对有效水力体积的影响

更大。对于粒子为任意形状的稀悬浮体，黏度方程可写为

$$\eta_r = 1 + K\varphi \tag{7.5}$$

式中，K 为形状系数。

粒子越不对称，K 值越大，见表 7.1。

表 7.1　不同形状粒子的 K 值

粒子形状	球形	椭圆状 长轴/短轴=4	层片状 长/厚=12.5	棒状 长：宽：高=20：6：3
形状系数 K	2.5	4.8	53	80

（3）粒子大小及多分散性对黏度的影响

粒子越小，体积分数相同的情况下黏度越大，偏离 Einstein 方程越远。这是因为：①粒子越小，粒子数越多，粒子间距离越近，相互干扰的概率越大；②粒子越小，溶剂化后有效体积越大；③粒子越小，溶剂化所需溶剂量越多，自由溶剂量越少，粒子移动阻力越大，因而黏度越高。

低浓度的多分散球形粒子体系，黏度方程为

$$\eta_r = (1-\varphi)^{-2.5} \tag{7.6}$$

把此式与 Einstein 方程对比可知，多分散体系比单分散体系的黏度高。

（4）粒子溶剂化对黏度的影响

在 Einstein 黏度方程中，分散相的体积分数是分散相在分散介质中的真实体积分数。若粒子不发生溶剂化，φ 就是粒子本身的体积分数，用 $\varphi_{干}$ 表示。若粒子发生溶剂化，φ 则应是干体积分数与因溶剂化而增加的体积分数之和，称为“湿体积分数”，用 $\varphi_{湿}$ 表示。对于球形粒子，假设溶剂化只发生在粒子表面，则

$$\varphi_{湿} = \left(1 + \frac{3\Delta R}{R}\right)\varphi_{干} \tag{7.7}$$

式中，R 为粒子半径；ΔR 为溶剂化层厚度。

Einstein 黏度方程可写为

$$\eta_r = 1 + 2.5\left(1 + \frac{3\Delta R}{R}\right)\varphi_{干} \tag{7.8}$$

可见粒子的溶剂化作用使分散体系的黏度增加。表 7.2 列出了一些物质溶剂化后体积（湿体积 V_2）与干体积（V_1）的比。

表 7.2　一些物质的湿体积与干体积的比值

物　质	V_2/V_1	物　质	V_2/V_1
蔗糖在水中	1.6	黏土在水中	9
硫磺在水中	1.2	淀粉在水中	20
稀橡胶乳	1.0	硝化纤维在乙酸乙酯中	80
藤黄在水中	1.25	橡胶在苯中	300～500

（5）电黏滞效应

胶体粒子带电荷时，分散体系的黏度增高，这种现象称为电黏滞效应。球形粒子，考虑电黏滞效应后的黏度方程为

$$\eta_r=1+2.5\left[1+\frac{1}{L\eta_0 R^2}\left(\frac{\varepsilon\zeta}{2\pi}\right)^2\right]\varphi \qquad (7.9)$$

式中，L 为体系的电导率；ε 为介质的介电常数；其他符号意义同前面所述。

当 $\zeta=0$ 时，式（7.9）又转变为 Einstein 公式，说明电黏滞效应与 ζ 电势共存。

对于高分子电解质，带电荷时可使分子舒展扩张，有效水力学体积增大，因而黏度较大。当加入无机电解质时，双电层被压缩，高分子呈蜷曲状，有效水力学体积减少，因而黏度降低。这可解释两性高分子，当在 pH 等电点时黏度最低的实验结果。

7.2　浓分散体系的流变类型

以上讨论的是牛顿流体的流变性，τ 与 D 成正比，其黏度与切应力无关，因而单用黏度就可表征其流变性。符合这种特性的流体有纯液体、低分子稀溶液和稀分散体系等。而实际使用的大多是浓分散体系，多属非牛顿流体，其 τ 与 D 不成简单的正比关系，$\frac{\tau}{D}$ 值也随 τ 而变化，流变学中把切变速率 D 与切应力 τ 的关系图称为流变曲线，流变曲线常见类型见图 7.3。根据流变曲线特性，可将体系分为四种流变类型：a. 牛顿型；

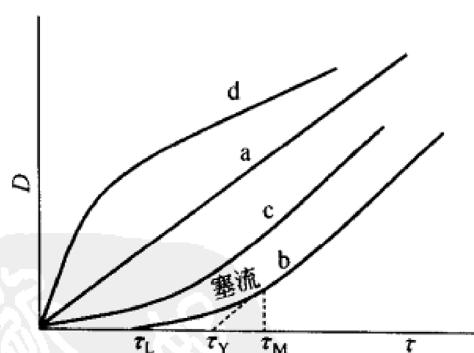


图 7.3　流变曲线的四种基本流型

a—牛顿型；b—塑性型；

c—假塑性型；d—胀性型

b. 塑性型；c. 假塑性型；d. 胀性型。只有牛顿流体的流变曲线是通过原点的直线，其他三种流型的 τ-D 下的 $\frac{\tau}{D}$ 比值称为该 τ（或 D）下的表观黏度（η_a），所以 η_a 是 τ（或 D）的函数。

7.2.1　塑性流体

若一个物体所受的切力超过某一个限度，其形状的改变是永久的，则该物体便是可塑的，像制陶黏土及金属等均有此性质。通常认为分散体系的可塑性质，是由不对称性粒子的网状形结构引起的，要使体系流动，必须破坏网状形结构。所以切力要超过屈服值以后，体系才开始流动，随着切力的增加，结构不断破坏，表现出来的表观黏度也随着下降。所以通常认为只有悬浮体粒子浓度达到彼此可以相互接触时，才会有塑性现象。

塑性流体也叫 Bingham 体，其流变曲线基本是一条不通过原点的直线，只在很低的 D 区呈曲线型。由流变曲线可知，只有当 τ 大于某一值（τ_L）时，才开始流动，τ_L 称为静切力。这时体系并非全部发生变形，而是在容器边缘地区发生变形，产生滑动。中间未发生变化部分，仍按原来的结构形式一起向前运动，这叫塞流。当 τ 大于 τ_M 后，流动形式和牛顿流体完全一样，可认为体系中粒子间的结构完全拆散，τ_M 称为层流切力。

塑性流体的流变方程为

$$\tau-\tau_r=\eta_p D \quad (\tau>\tau_M) \tag{7.10}$$

式中，τ_r 为屈服值或 Bingham 屈服值，是直线部分延长至 τ 轴的截距；η_p 是塑性黏度。

塑性流体在静止时粒子间能形成空间网架结构，τ_L 即是这种结构强弱的反映。要使体系流动，必须破坏网架结构，所以 τ 大于 τ_L 后，才能流动。流动过程中，结构的破坏和重新形成同时进行。开始随着 τ 增加，结构的破坏占优势。当 τ 大于 τ_M 时，结构的拆散和重新形成达到平衡，因而具有一个相对恒定的塑性黏度 η_p。影响塑性流动性的根本因素是网架结构的形成。粒子浓度增大，不对称性增加及粒子间吸引力增大均有利于网架结构的形成。属塑性流体的物质有钻井泥浆、油漆和沥青等。

固体粒子浓度很大的体系叫浆状体（paste），如牙膏、制陶泥坯等，浆状体中固体粒子对流动性的影响十分复杂。主要因素有：①固-液两相间的体积比；②固体粒子的大小；③粒子的形状；④固体粒子的聚结程度等。所以用不同的测定方法能得到不同形状的流变曲线。因为影响因素太复杂，目前还很难从理论上来说明，但一般有如下经验规律：η_p 以指数规律随固体粒子浓度的增加而升高，浓度是以体积百分比计。如以 $\lg\eta_p$ 与固体的体积分数 V 作图，

得到一直线。屈服值 τ_r 与固体的体积分数的关系也是如此。至于粒子大小的影响，如固体的体积分数不变，粒子越小，则 η_p 就越大。但是塑性黏度大的并非体系的粒子就很小。

7.2.2 假塑性流体

大多数高分子溶液和乳状液属假塑性流体。这种流型的特点是：①体系没有屈服值，流变曲线从原点开始；② η_a 随 D 增加而减小。这种体系黏度随切变速率的增加而减小的现象称为剪切稀释作用。

假塑性流体的流变性可用幂数定律描述

$$\tau=\kappa D^n \quad (0<n<1) \tag{7.11}$$

式中，n 和 κ 是与体系有关的常数；κ 是流体稠度的量度，κ 越大，流体则越稠；n 是非牛顿性的量度，与 1 相差越远，非牛顿行为越显著。

对假塑性流体的解释为：高分子多是不对称粒子，静止时在介质中有各种取向。当 D 增加时，其长轴将转向流动方向，D 越大，这种定向效应也增加，因而流动阻力将降低，使 η_a 下降。另外，粒子的溶剂化层在切应力作用下也可变形，也使流动阻力减小，η_a 降低。

絮凝了的溶胶也是假塑性体系，因为在切力作用下，絮凝物的结构为切力所拆散，因而黏度降低，如果完全拆散，黏度就不能进一步下降。在这种体系内存在着分散相的定向与不定向、或拆散与聚结之间的平衡，若平衡所需的时间相当长，则这种体系就有触变性。至于体系有无触变性，目前尚无理论预测，只有经验才能决定。

7.2.3 胀性流体

胀性流体的流变曲线也是通过原点的，但与假塑性流体相反，其表观黏度随切变速率增加而增大，这种现象称为剪切稠化作用。胀性流体的流变方程仍可用式（7.10）表示，只是 $n>1$。

对胀性流型的解释是：静止时，粒子全是散开的；搅动时，粒子发生重排，形成了混乱的空间结构，这种结构不牢固，但大大增大了流动阻力，使表观黏度上升，见图 7.4。当搅拌停止时，粒子又呈分散状态，因而黏度又降低。胀性流体一般需满足两个条件：①分散相浓度较高，但只在一个狭小的氛围内才呈现胀性流型，浓度低时是牛顿流体，浓度高时是塑性流体，出现胀性流型所需的最低浓度称为临界浓度，实验发现，淀粉糊大约在 40%～50%的浓度范围内表现出明显胀性流型；②粒子必须是分散，而不能聚结，所以要形成胀性流体，往往需要加入分散剂、润湿剂等，属于胀性流体的有高浓度色浆、氧化铝、石英砂等的水悬浮体。

目前对胀性流体性质的认识还很肤浅。但这些性质在工业生产中确有很重

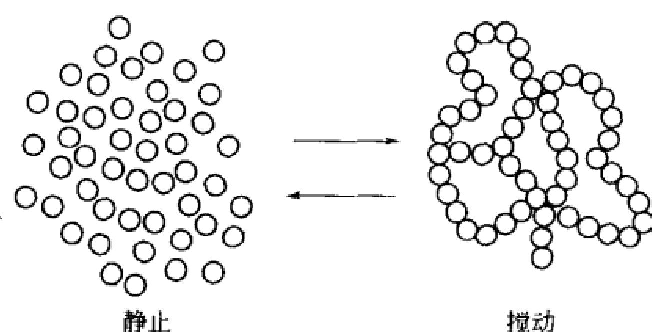


图 7.4　胀性流体机理的示意

要的意义。例如，在钻井时所用的泥浆，如出现很强的胀性时，就会发生严重卡钻事故。

7.2.4　触变性流体

以上讨论的各种体系，其流变性质与时间无关。但有些体系的流变性质与时间有关，这种体系可分为两类。①触变性体系。在一定切变速率下，切应力随时间而减小。这种体系在搅拌时成为流体，而静置后它慢慢变稠甚至胶凝，而且这一过程可以反复可逆进行。②震凝性体系。在一定切变速率下，切应力随时间而增大。震凝性体系很少，实际遇到的触变性体系较多，因而下面主要介绍触变性体系。

触变性的产生与体系内部结构有关。触变结构的主要特点是：①从有结构到无结构，或者从结构的拆散到结构的恢复是一个等温可逆过程；②体系结构的这种反复转换，与时间有关。

触变性体系非常复杂，许多问题尚不清楚，关于触变性产生的原因，也意见不一。Freundlich 认为触变现象是在恒温下凝胶和溶胶的相互转换过程，这种转换是由外切力所决定，并需要一定时间。这种对触变现象的解释得到普遍赞同。但对于其内在机构的看法有两种，一种是认为粒子上有电解质离子，因而有吸力和斥力，在静止的情况下在一定距离时，两力呈平衡状态，故出现凝胶。如果加以搅动，则平衡破坏，粒子可以自由运动，成溶胶状态。但这种说法对于非水介质是不适宜的，而且也无法说明为什么不对称性粒子特别易于表现出触变性。另一种观点认为触变性是静止时粒子靠一定方式形成网架结构，流动时结构被拆散，并在切应力作用下粒子定向，当切变速率降低或停止时，被拆散的粒子必须靠布朗运动移动到一定的几何位置，才能重新形成结构，这个过程需要时间，从而呈现出时间依赖性。这种说法能解释出针状和片状的分散相粒子的流动体系容易出现触变性的原因，可是也存在不足之处。例如，有些体系只要少量粒子（少于1%）就可以表现出触变性。在超显微镜下根本看不出粒子和粒子之间接触。

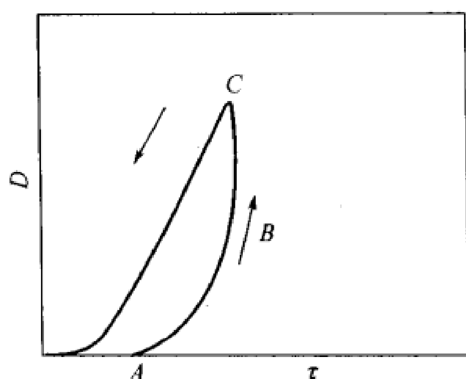


图 7.5　触变性流体的流变曲线

关于触变性的测定还没有公认的标准方法。比较常用的是滞后圈法。在转筒式黏度计上先从低到高，再从高到低，均衡地变化转速，记录各转速下相应的切应力，作 τ-D 图（图 7.5），上行线 ABC 和下行线 CA 组成月牙形的 $ABCA$ 环形曲线，称为“滞后圈”。滞后圈的面积可表示触变性的大小，面积越大，触变性越强。滞后圈的大小与人为因素及仪器结构等外界因素有关，只有在各种条件都固定的情况下，滞后圈才能真正度量体系的触变性。

属于触变性流体的有：钻井泥浆、油漆、高浓度 V_2O_5 和 $Fe(OH)_3$ 溶胶等。

还有一种负触变现象，它与通常的触变性相反，即在外切力作用下，体系的黏度迅速上升，静置后又恢复原状。从滞后圈来看，它是顺时针的，而触变性体系是逆时针的[3,4]最初发现负触变性是在高分子溶液中，最典型的是 5% 聚乙丁烯的萘溶液。具有负触变性的体系大多数为高分子溶液，而且易与黏弹性相混淆。它是具有时间因素的切稠现象。

某些悬浮体，例如钠型蒙脱土、二氧化硅等[5,6,7]悬浮体加入水解聚丙酰胺后，体系出现典型的负触变性，这是由于高分子化合物对固体微粒进行了“弱”吸附，屏蔽了高分子之间的相互吸引力。在剧烈振动时，悬浮粒子从高分子上脱附下来，高分子之间吸引力增大，所以黏度就上升，这称之为“屏蔽效应”。能屏蔽高分子之间吸引力不仅是固体微粒，有时一些高价阳离子也有此作用，例如在海藻酸钠溶液内加入适当钙离子也会出现负触变性。在一定水油比范围内的微乳溶液也具有负触变性现象[8]，经相图分析均在液晶区内[9]。当静置时由于分子间相互吸引，使表面活性剂和助剂呈有序排列，形成液晶。剧烈振动下，液晶呈杂乱堆积，阻碍了液体的自由流动，黏度迅速上升。静止后表面活性剂又呈有序排列，液体的流动性增加了，所以黏度下降。这个现象可速冻到－120℃时，用切片成模法在电镜下观察，充分展现这一过程[10]。侯万国等[11]用具有正电荷的 Mg-Al 型混合氢氧化物溶胶与钠型蒙脱土相混合的悬浮体观察到复杂的正负触变性相杂现象，被称为“复合触变性”（complex thixotropy）。

7.3　流变参数的测定

测定上述流型的方法很多，所用仪器也是各种各样的，这里仅介绍毛细管

黏度计和转筒式黏度计的测定方法，因为这两种仪器可以比较典型地反映各种流型的性质。特别是同轴转筒型黏度计虽然构造比较复杂，但用之测定流型的特性却十分适宜。现将各种流型的测定方法介绍如下。

7.3.1 毛细管黏度计

毛细管黏度计如图 7.6 所示，主要用于测定牛顿流体的黏度。毛细管黏度计的基本公式是 Poiseuille 公式

$$\eta=\frac{\pi r^2 Pt}{8lv} \tag{7.12}$$

式中，r 和 l 分别是毛细管的半径和长度；v 为时间 t 内液体所流过毛细管的体积；P 为毛细管两端的压力差，$P=\rho gh$。

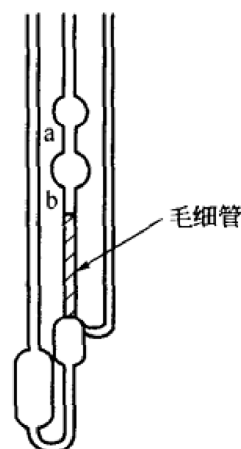


图 7.6 毛细管黏度计示意

式（7.12）可改写为

$$\eta=k\rho t \tag{7.13}$$

式中，k 为仪器常数；ρ 为液体的密度。

一般用已知黏度 η_0 和密度 ρ_0 的液体自刻度线 a 流至 b 所用的时间 t_0 测出仪器常数 k，然后再测定待测液体（密度 ρ）在相同条件下流过毛细管的时间 t，则其黏度 η 为

$$\eta=\frac{\rho t\eta_0}{\rho_0 t_0} \tag{7.14}$$

常用的标准液体是水和苯。

7.3.2 同轴转筒型黏度计

同轴转筒型黏度计主要研究非牛顿流体的流变性。它的构造如图 7.7 所示，由两个同轴圆筒组成。将内筒旋转而外筒固定的黏度计称为转锤式黏度计；将外筒转动而内筒固定的黏度计称为转杯式黏度计。两筒间保持一定的间隙，充满待测样品。通过电动机或其他装置使一筒转动时，由于流体黏滞性，将会使转动力矩传递给固定筒，使之也获得力矩，其大小可由与固定筒相连的扭力弹簧偏转刻度测定出来。

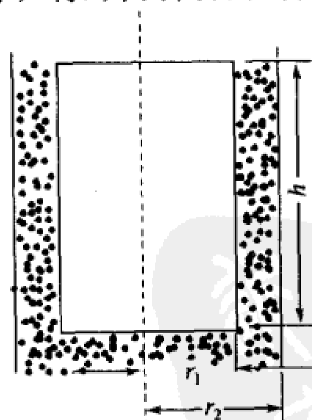


图 7.7 同轴转筒型黏度计构造示意

经推导，不同转速下的 D 和 τ 计算公式为

$$D=\frac{\pi r^2 n}{15(r_2^2-r_1^2)}=K_1 n \tag{7.15}$$

$$\tau=\frac{m\varphi}{2\pi r_1^2 h}=K_2\varphi \tag{7.16}$$

式中，K_1 和 K_2 是仪器常数；n 为转速，r/min；φ 为扭力弹簧偏转的刻度；m 为每一刻度所代表的转

动力矩数值；r_1 和 r_2 分别为内筒和外筒的半径；h 为内筒高度。

黏度计出厂时仪器常数皆已标出，只要测出不同 n 下的 φ，就可得出不同 D 下的 τ-D 流变曲线。

塑性流体和假塑性流体的流变参数计算公式如下

$$\eta_p = \frac{\tau_2 - \tau_1}{D_2 - D_1} \tag{7.17}$$

$$\tau_y = \frac{\tau_1 D_2 - \tau_2 D_1}{D_2 - D_1} \tag{7.18}$$

$$\eta_A = \frac{\tau}{D} \tag{7.19}$$

$$n = \frac{\lg\tau_2 - \lg\tau_1}{\lg D_2 - \lg D_1} \tag{7.20}$$

$$\lg K = \frac{\lg D_2 \lg\tau_1 - \lg D_1 \lg\tau_2}{\lg D_2 - \lg D_1} \tag{7.21}$$

7.3.3 锥板型黏度计

锥板型黏度计（见图 7.8）是由一平板和圆锥体所组成，锥与面的夹角很小，仅 0.5°～2°左右。实验时平板固定，让圆锥体转动，其顶点刚好与平板表面接触。在间隙间装满待测液体。经推导，D 和 τ 的公式如下

$$D = \frac{\Omega}{\tan\theta} = k_1\Omega \tag{7.22}$$

$$\tau = \frac{3m\varphi}{2\pi R^3} = k_2\varphi \tag{7.23}$$

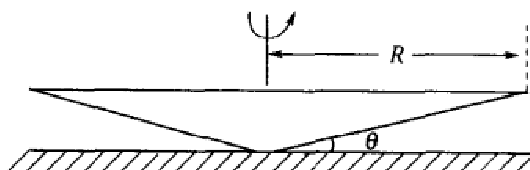


图 7.8 锥板型黏度计结构示意

式中，Ω 为圆锥体的角速度；θ 为锥与平面之夹角；m 为单位刻度的转动力矩；R 为锥体的最大半径；φ 为扭力弹簧偏转的刻度；k_1 和 k_2 为仪器常数。

采用式（7.17)～式（7.21）可求出流变参数。

锥板型黏度计的最大优点是各处的切变速率相同，同时，Ω 可设计得很高，所以切变速率的变化范围很大，是研究非牛顿流体比较理想的仪器。

7.4 黏　弹　性

7.4.1 基本概念

在一物体上施加切力时，此物体就产生形变，形变与切力成正比，比例系数是一常数，并服从虎克定律。如果除去切力，储存于物体内部的能量立即放出，物体也就立即恢复到原来形态，这种物体称为弹性体。对牛顿体来说，当切力消除后，不会恢复到原来形态。因为当切力施加于牛顿体上，虽然也产生

形变，并与切力成正比，但这部分切力是作为克服内部摩擦阻力以热的形式放出，并没有储存于体系内。严格地讲，真正理想的弹性体和牛顿体极少，如固体给以较大应力之后，仔细观察，会看到形变流动。反之，在快速外力作用下的流体也会显示出如固体那样的弹性。即在通常情况下，在显示黏性的同时，也具有弹性特征，这种物质，我们称为黏弹性体。

当外力作用于黏弹性体上，一部分能量消耗于内摩擦，以热的形式放出，体系进入另一新的平衡位置上；另一部分作为弹性储存，即体系各部分形变处于新的不平衡位置上。所以外力作用时，其形变过程不能立即完成，而是随时间逐渐发展，最后达到最大形变，这个过程叫蠕变（creep）。达到新的平衡状态所需时间叫做松弛时间，此过程叫松弛过程。在外力作用下，体系内会有应力产生，开始时应力很大，然后随时间应力逐渐松弛下来，这个过程叫应力松弛效应。

图 7.9 表示出了某物体的形变与时间关系。在 c 点前是施加外力时物体的蠕变曲线。到了 c 点以后，是外力撤销后的形变恢复曲线。由图中可见，这种外力和形变与时间的关系比较复杂，难以用数学关系式来简单表示。这里先把黏性和弹性分开分析，然后在综合起来研究。

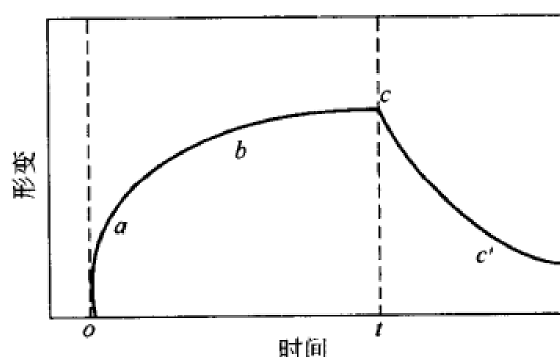


图 7.9 典型的黏弹性体的蠕变和复原曲线

7.4.2 黏弹性的力学模型

为了从理论上分析黏弹性，下面讨论几种理想模型。

(1) 弹性形变体

用一理想弹簧来描述刚体的形变和力的关系。若在外力 F_1 的作用下，弹簧的位移是 x，它们之间的关系是

$$F_1 = Gx$$

则 $$x = \frac{F_1}{G} \tag{7.24}$$

式中，G 是弹性系数，N/m。

外力去除后，物体可完全恢复原状。

（2）黏性形变体

用一理想黏壶描述牛顿体的形变与力的关系。它的形变是逐步进行的，与作用时间有关。当外力除去以后，无法恢复原状，它们之间的关系可表示如下

$$F_2=\eta\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

则
$$\mathrm{d}x=\frac{F_2}{\eta\mathrm{d}t} \tag{7.25}$$

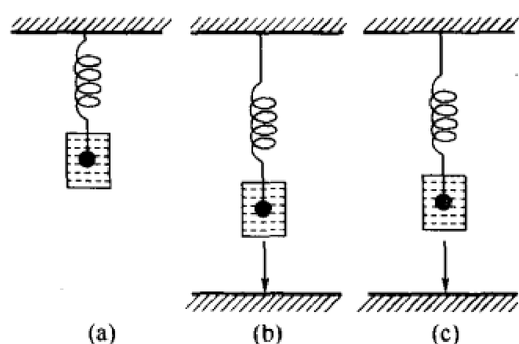


图 7.10　Maxwell 模型

（3）松弛形变体——Maxwell 模型

此模型（图 7.10）是由理想弹簧和一个盛有牛顿液体的黏壶串联而成。当加外力 F 向下拉时，弹簧很快地产生位移，而黏壶还来不及移动，这时体系处于应力紧张的不平衡状态。随着黏壶慢慢移动，弹簧应力逐步放松，应力完全消除，达到了平衡，完成了应力松弛的全部过程。

$$F=F_0\exp\left[-\frac{t}{T}\right] \tag{7.26}$$

式（7.26）表示应力与时间的关系，式中，F_0 为开始时所施加的力；$T=\eta/G$，通常称为松弛时间，它由 η 和 G 所决定。因此，松弛过程是黏性和弹性存在的结果。

Maxwell 模型可以描述应力松弛过程，不能描述蠕变过程。沥青块就是属于这一类，就是外力作用时，短时间为弹性体，长时间为黏性体。

（4）蠕变形变体——Kelvin 模型

它是弹簧和黏壶并联的模型，如图 7.11 所示，如果用力慢慢地拉，并维持一定时间，则形变逐渐进行，产生蠕变现象。此时

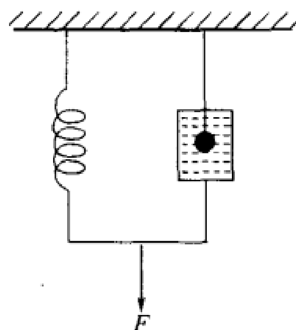


图 7.11　Kelvin 模型

$$F=F_1+F_2$$

而总的位移等于弹簧和黏壶的位移，即

$$x=x_1=x_2$$

所以

$$F=Gx_1+\eta\frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}t}$$

$$F=Gx+\eta\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

在长时间作用下 F 保持不变，当 $t=0$ 时，$x=0$，$F=F_0$，因此

$$x=\frac{F_0}{G}[1-\exp(-t/T)] \tag{7.27}$$

式（7.27）表示形变随时间而变化的关系式，如图 7.12 所示，形变最后趋于一个定值。拉伸橡胶条就属于这种情况。Kelvin 模型描述蠕变过程，不说明应力松弛过程。

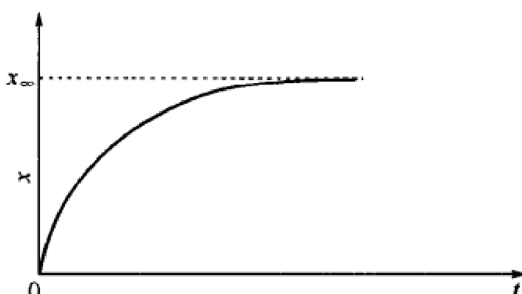


图 7.12　时间与形变的关系

（5）Burger 模型

即四元模型，它反映没有交联的高分子形变与时间之间的关系，具有比较普遍的形变规律。现在要设计一个能代表这种形变的模型。假设这种形变由三部分组成：第一部分是理想的弹簧形变，它遵循虎克定律，对于高聚物是由高分子的键角和键长的变动所引起的形变；第二部分是一个理想的黏壶，它产生的形变相当于高分子之间或链段之间相互位移；第三部分是 Kelvin 模型，相当于高分子链段的伸展和蜷曲，表现出高度的黏弹性质。因此这个模型大致描述了高分子的形变过程。图 7.13 就是这个模型。可以用下列三式表示各个位移。

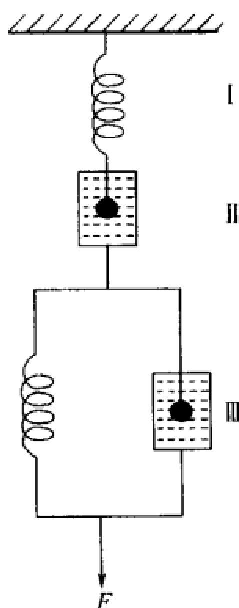


图 7.13　Burger 模型

$$x_1=\frac{1}{G_1}F$$

$$x_2=\frac{F}{\eta}t$$

$$x_3=\frac{F}{G_2}[1-\exp(-t/T)]$$

总的位移由三项组成，即

$$x=\frac{1}{G_1}F+\frac{F}{\eta}t+\frac{1}{G_2}F[1-\exp(-t/T)] \tag{7.28}$$

这个模型可以用来说明图 7.13 的形变。若在物体上瞬间施加外力，则立即产生弹性形变，这相当于图 7.9 中的 oa 段变化，也相当于式（7.28）中的第一项，如果对物体所施加的力再维持一段时间，黏性形变和弹性形变会继续发展，图 7.9 中的 ab 线段就是表示式（7.28）的第三项形变。b 点之后是纯黏性形变，所以 bc 段接近于直线。到了 c 点体系的形变达到了最大，所以本体黏度可以通过 bc 段的斜率来计算。

在时间 t 以后，将外力除去，弹性形变立即沿 cc' 线向恢复原状方向发展。由于塑性形变不能完全复原，所以形变曲线不能恢复到零。

事实上实际的高聚物的黏弹性是不可能用任何单一模型来描述的，因为高分子中含有多种不同尺寸的运动单元，而且相对分子质量有多分散性，因此，真实高聚物的松弛时间或延迟时间都不是单一值，而是一个很宽的分布，称为松弛时间谱或延迟时间谱。为此应当用多个模型的串联或并联来描述。在实际应用时，确有各种模型来描述力与形变的关系。不过这些模式都要有实验根据，所以往往先有实验结果，然后再按实验数据来设计模型，进行理论上分析。

测定物体黏弹性的仪器和方法很多，尤其是对工业产品质量鉴定的仪器更是多种多样。然而这些仪器并不完美，因为所施加的力或测定的部位并不均匀分布于全部样品，所以只能显示出物体的部分性质。测定流体的黏弹性的最理想仪器是旋转振动黏度计，此黏度计是用弹簧把圆筒吊住，使它在试料中旋转，测定此时的衰减率或周期，求出流体的黏度和弹性系数。

7.4.3 Weissenberg 效应

Weissenberg 效应是黏弹性的另一重要特性。在 1947 年的一次国际流变学会议上，Weissenberg 做了一次表演，用一搅棒来搅动水或其他牛顿型液体，液体就跟着搅棒旋转。在靠近搅棒处液面下降而在容器壁附近液面上升，上升和下降的高度决定于搅拌的旋转速率，如图 7.14(a)。如果搅棒在黏弹性液体内搅动，则液体会沿棒向上升，上升的高度决定于液体的黏弹性。这种能克服地心引力和本身旋转离心力，而又与切力方向无关的现象，叫 Weissenberg 效应。对于这种现象可以解释如下：当搅棒在液体中作圆周运动时，使得液体也跟着作圆周切速运动。由于液体有弹性，正如拉紧的生橡皮条一样，拉得越紧，张力也越大。在流体中间其中心切速率最大，产生张力也最大，这就迫使液体向中心移动，因此液体就有爬竿现象。只要仔细观察，在实验室里常常也可以看到 Weissenberg 现象。例如，用搅棒搅动如聚丙烯酰胺一类的高分子溶液，就有十分典型的爬竿现象发生。

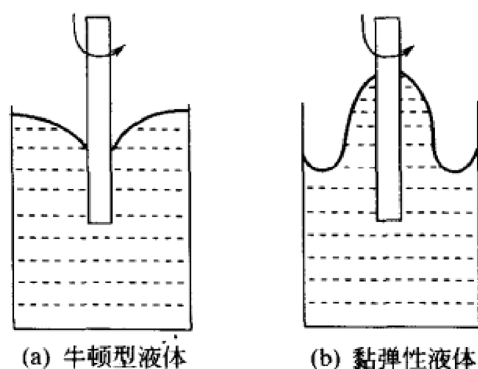


图 7.14 Weissenberg 效应

7.4.4 Toms 效应

Toms 曾经做了如下实验：将甲基丙烯甲酯溶入氯苯，让此溶液通过一根

管子，并测定流经管子的阻力。他发现在湍流时的流动阻力比原来纯氯苯溶剂的流动阻力小得多。能引起这种奇异现象所需要的高分子化合物的浓度并不高，通常只要有 0.25%就可以使流动阻力下降到纯溶剂的 50%。高分子化合物溶液具有使黏度上升而在管式流动中的阻力下降现象，称之为“Toms 效应”，或降阻效应。

最初认为只有那些具有假塑性或塑性的高分子溶液才有降阻效应，可是后来发现在一些牛顿体系内也有降阻现象，甚至有些凝胶、悬浮体内都有这种现象。所以降阻绝非体系表观黏度下降的结果，而是涉及另一领域的现象。

降阻效应有重要实际应用价值，例如要通过长距离管道输送原油时，如在管道里加入极少量的降阻剂，就可提高泵的输送效率。油田开发中所用压裂液必须有降阻剂，才可以有效地压开油层。在军事上，喷火器、鱼雷的施放以及快艇、潜艇的船体外壁上喷涂上一层降阻剂，在行进中可以使速度大大提高。生物体内也常巧妙地利用降阻效应，如鱼类表面分泌黏液是为了行进中减少阻力，生物体内的气管分泌物，以及受精过程中也有降阻作用。近年来有人发现在血液中注入高分子降阻剂（葡聚糖）可以降低血压，有防止在血管壁上沉积的效果。

现在比较统一的观点认为：能量的消耗主要是由于产生了旋涡，而旋涡的产生是在边界上湍流和振动的结果，边界上的旋涡又能诱导产生新的旋涡。由于产生许多小的旋涡就要吸收能量，这些能量最终以热的形式放出。如果加入高分子以后，由于分子的伸展会干扰和减弱旋涡的产生。这可以用图 7.15 的简单模型来说明。若一个大分子的一端正好躺在旋涡中心，在区域（Ⅰ）中是个微小的旋涡。它的自转流动方向如图 7.15 所示，在 A 点上用箭头表示，向下流动，在区域（Ⅱ）中，在 B 点上用箭头表示，向上流动。两个相反方向的作用，引起阻力增加。但是如果有高分子存在于 A 点和 B 点上，这两个相反作用的力能将分子拉长，储存能量于分子之中，并能消除旋涡，从而得到降阻效果。当然，目前对降阻效应的各种解释也仅仅是推测而已，还有很多问题有待解决。

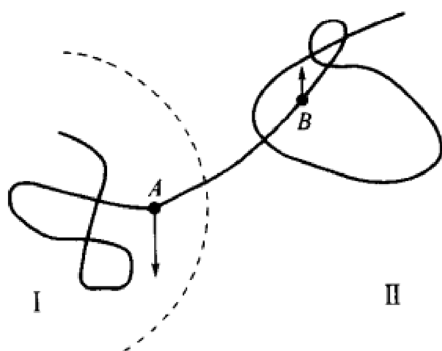
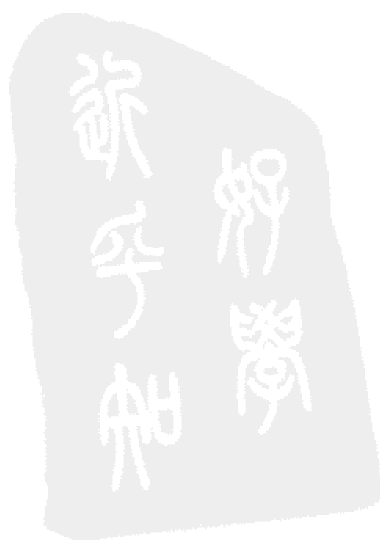


图 7.15　高分子消除旋涡的示意

参考文献

1　陈宗琪，王光信，徐桂英. 胶体与界面化学. 北京：高等教育出版社，2001

2　郑中．胶体科学导论．北京：高等教育出版社，1989
3　Quadrat O. Adv Colloid Interface Sci，1985，24：45
4　陈宗淇，石林等．化学通报，1991，49：462
5　陈宗淇，于网林等．化学通报，1990，48：666
6　辛寅昌等．化学通报，1989，47：152
7　陈娟等．化学通报，1991，49：462
8　陈宗淇，王世权，伍世英等．化学通报，1993，51：729～736
9　滕弘霓，黄斌等．高等学校化学学报，1999，5：772
10　薛美玲．微乳液的微观结构研究：[硕士生论文]．青岛：青岛化工学院，1996
11　侯万国，孙德军等．Colloid Polym Sci，1998，276：247



第8章 微乳液法制备功能纳米粒子

8.1 纳米粒子概述

8.1.1 纳米粒子的性质与功能

当粒子尺寸处在纳米量级（1～100nm）时被称为纳米粒子。而在纳米尺度范围之内，通过直接操纵原子、分子创造具有特定功能的新材料，研究其结构、组成和相互作用，并探讨其性质与功能的方法则被称为纳米技术。

由于纳米粒子的尺寸非常小，与体相材料不同，它是由有限个原子或者分子组成的。处于粒子表面上的原子或者分子所占的比例很大，而且处于晶界处的原子数比例也非常高。纳米粒子的这种特殊结构使其表现出如下所述的不同于体相材料的特殊性质。

① 表面效应。粒子的比表面积与粒子的直径成反比。粒径越小，比表面积越大，处于表面的原子所占的百分数越大。表面的原子与内部的原子相比，由于所处的环境不同而具有不同的特性。例如，界面上的原子排列和键的组态具有较大的无规则性。这使得纳米粒子具有高的反应活性、特殊的光学性质等。

② 小尺寸效应。由于颗粒尺寸变小而引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。

③ 量子尺寸效应。体相材料由无限个原子构成，单个原子的能级合并成能带。能带中能级的间距很小，可认为是连续的。但是，纳米粒子是由有限个原子构成的，由于原子所处的环境不同（表面、界面、内部），则相对于体相材料连续的能级而言，形成的是分立的能级；而且，能级间距随粒子尺寸变小而增大。当外加能量小于平均的能级间距时，纳米粒子呈现出一系列的与宏观物质不同的反常特性。这就是所谓的量子尺寸效应。

④ 宏观量子隧道效应。电子具有波粒二象性，故存在隧道效应。纳米粒子的一些宏观物理量，如颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也表现出隧道效应，被称为宏观量子隧道效应。

这些特殊的性质，使纳米粒子在光、电子、磁性材料，在催化领域，在机械工业等方面都有十分重要的应用。纳米材料的研究和发展正在对人类社会施加重要而深远的影响。

8.1.2 纳米粒子的分类

按照结构的不同，纳米粒子可分为以下三类。

① 准零维的原子团簇和纳米颗粒，其在空间的三维尺度均在纳米范围内，如纳米球。

② 准一维的纳米结构，如纳米线、纳米管、纳米棒、纳米环、纳米纤维等，其在空间有两维处于纳米尺度之内。

③ 准二维的纳米结构，如纳米盘、纳米壳等，其在空间有一维处于纳米尺度之内。

按照粒子的功能性，可将其分为光活性纳米粒子、半导体纳米粒子、催化活性纳米粒子、磁性纳米粒子等。

按照纳米粒子的组成，可将其分为金属纳米粒子、氧化物纳米粒子、硫化物纳米粒子、铁酸盐纳米粒子等。

本章中，将用反胶束微乳液法制得的纳米粒子按组成成分为以下几类加以讨论：单一组分无机物纳米粒子（金属和化合物）、复合无机纳米粒子以及无机/聚合物复合纳米粒子。

8.1.3 纳米粒子的制备方法

纳米粒子的制备方法可以归纳为物理法和化学法两大类。

（1）物理法

① 真空冷凝法。用真空蒸发、加热、高频感应等方法使原料气化或形成等离子体，然后骤冷。特点是制得的纳米粒子纯度高、结晶组织好、粒度可控；但技术设备要求高。

② 物理粉碎法。通过机械粉碎、电火花爆炸等得到纳米粒子。本法操作简单、成本低；但产品纯度低，颗粒分布不均匀。

③ 机械球磨法。利用球磨方法，控制适当的条件得到纯元素、合金或复合材料的纳米粒子。该法的特点与物理粉碎法相同。

（2）化学法

① 气相沉积法。利用金属化合物蒸气的反应合成纳米材料。此法所得纳米粒子纯度高且粒度分布窄。

② 沉淀法。把沉淀剂加入到盐溶液中反应后，将沉淀热处理得到纳米材料。特点是简单易行，但纯度低，粒径大。

③ 水热合成法。高温高压下在水溶液或蒸气等流体中合成，再经分离和热处理得到纳米粒子。该法所得粒子纯度高、分散性好且粒度易控制。

④ 溶胶凝胶法。金属化合物经溶液、溶胶、凝胶而固化，再经低温热处理而生成纳米粒子。此法反应物种多、产物颗粒均一、过程易控制。

⑤ 微乳液法。两种互不相容的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液，在微泡中经成核、聚结、团聚，热处理后得到纳米粒子。用此法得到的粒子单分散性和界面性好。

⑥ 层状模板法。将金属离子结合在层状 langmuir-blodgett 膜中[1]或者结合在液晶层状相中，在汽相或者进入到水溶液中经还原或交换反应而生成金属或化合物纳米粒子。该法易于操作，粒度可控，通过改变模板可以控制粒子形态，所生成的粒子处于层状结构中。

可以看出，所归纳的用化学法制备纳米粒子的后三种具体方法都是胶体化学法。胶体化学在纳米材料学中处于十分重要的地位。同时，正如本章 8.3 节所总结的那样，不同的方法可以结合，从而制备出更理想的材料。本章以近年来的研究文献为基础，主要就反胶束微乳液在纳米粒子制备中的应用作一综述。

8.2 纳米粒子大小和形态的控制

表面活性剂形成的反胶束微乳液之所以被广泛用于纳米粒子的制备，是由于它们能够为纳米粒子的形成提供合适的微环境，即所谓的“纳米反应器”。由于金属和化合物纳米粒子的亲水特性，一般而言，纳米粒子在水相中形成。而无论在由表面活性剂、油和水形成的三组分还是在由表面活性剂、助表面活性剂、油和水所形成的四组分反胶束微乳液中，液滴直径小，在纳米量级，而且液滴内部为水相。另外，液滴的大小、形状及其他特性可以通过改变形成条件而人为地控制，这使得生成的纳米粒子的大小、粒度分布以及存在形态可以得到调控。在某些情况下，在微乳液的液滴中还可以发生常规水溶液中所不能发生的反应。更有意义的是，反胶束微乳液法还可以与其他实验手段相结合。这大大丰富了纳米粒子的制备方法，并且可得到更多的功能性纳米粒子。因此，反胶束微乳液法已成为制备纳米粒子的有效手段。

8.2.1 胶束微乳液法制备纳米粒子的一般原理

根据体系油水比例及其微观结构，微乳液可分为以下四种：正相微乳液与过量的油共存（winsor Ⅰ）；反相微乳液与过量的水共存（winsor Ⅱ）；中间态的双连续相微乳液与过量的油、水共存（winsor Ⅲ）和均一单相分散的微乳液（winsor Ⅳ）。均一单相分散的微乳液，其分散相是均匀的纳米级液滴。由其连续相和分散相的成分，可分为水包油（O/W）型即正相微乳液和油包水（W/O）型即反相微乳液，亦被称为反胶束微乳液。

用反胶束微乳液制备纳米粒子，根据加料方式的不同，可分为单微乳液法和双微乳液法两种。

（1）单微乳液法

单微乳液法就是将反应物的一种配成微乳液，反应物的另一种直接加入到微乳液中，通过对微乳液膜的渗透进入“水池”而发生反应。该反应过程受渗透扩散的控制。由第二种组分加入方式的不同，单微乳液法又可以分为两种模式。①在微乳液形成后，另一种反应物直接加入，以水溶液的形式与前者混合。例如，在用微乳液法制备铜纳米粒子时，先制得双（2-乙基己基）琥珀酸磺酸钠（AOT）和 $Cu(AOT)_2$ 在有机溶剂及水中形成的微乳液，接着加入还原剂肼使 Cu(Ⅱ) 还原而制得铜纳米粒子[2]。在另一例中，AOT 先在庚烷中形成反胶束，然后加入 $Zn(ClO_4)_2$ 的乙醇溶液，由于离子交换而得到 AOT/$Zn(AOT)_2$ 形成的反胶束。接着加入 Na_2Se 的乙醇溶液，通过复分解反应而生成 ZnSe 纳米粒子[3]。②在一种反应物的微乳液形成后，将另一种反应物以气体的方式通入到液相中充分混合而反应。另外，在含有反应物的微乳液形成后，通过紫外光照等方式使组分发生光化学反应而形成纳米粒子，也属于单微乳液法。

（2）双微乳液法

双微乳液法是将两种反应物分别配成微乳液，然后将其混合、搅拌，通过液滴的碰撞、融合、分离而达到液滴内部物质的交换而发生反应。配置这两种微乳液时，一般选择同样的表面活性剂、助表面活性剂、有机溶剂和水含量，使形成的液滴大小相当，性质相同。

当两种微乳液相混合时，由于液滴间的相互碰撞，会形成瞬时二聚体。两聚合液滴之间形成水池通道，水池内的物质发生交换而反应。由于二聚体的形成改变了表面活性剂膜的形状，二聚体处于不稳定的高能状态。因此会很快分离而形成均匀的微乳液。而在此过程中，两种微乳液相中的反应物已经达到了重新分配。两种反应物被限制在同一个反相微乳液“水池”中反应形成纳米粒子。这一过程由融合反应机制控制。

无论是单微乳液法还是双微乳液法，产物粒子的最终粒径大都与水池的尺寸相关联。大多数情况下，粒子的粒径小于水池的直径；但是，粒子的粒径大于水池直径的情况也有很多。下面会看到，粒径的控制是一个很复杂的过程，难以找到一个简单的规律加以概括。

8.2.2 反胶束微乳液法合成纳米粒子时粒子形状和大小的控制

研究表明，纳米粒子的物理性质与其形状密切相关。金属纳米棒，如 Au[4] 和 Ag[5]，具有各向异性的光学性质，且直接与其长径比相关联。CdSe 纳米棒[6]的半导体发光以及磁赤铁矿、Ni[7] 和 Co[8] 纳米棒的磁性也受到形状的极大影响。纳米粒子的催化活性不仅取决于粒度，还与形状有关[9]。Ag 的

纳米盘具有高度的各向异性的光学性质[10]。另外，具有高级有序结构的纳米线、纳米纤维、纳米棒、纳米盘等不仅具有基础研究上的重要意义，而且在纳米器件中也有重要应用[11~13]。因此，调控纳米粒子的形状对于理论研究和实际应用来讲都具有重要意义。

纳米粒子具有量子尺寸效应，其性质与体相材料有极大的差异，而且与粒度密切相关。因此，控制纳米粒子的尺寸尤为重要。本小节根据文献研究结果对运用反胶束微乳液法制备纳米粒子时对产物形状和粒径控制的基本规律作一概括。

8.2.2.1 纳米粒子形状的控制

Pileni 等人[14]在 H_2O/AOT-$Cu(AOT)_2$/异辛烷反胶束微乳液中直接加入肼使 Cu^{2+} 还原得到 Cu 纳米粒子，发现粒子形状随实验条件而变化。当水与表面活性剂的摩尔比（w）为 2 时，生成球形粒子；w 为 4 时，则出现了柱状粒子。$Cu(AOT)_2$ 浓度低时生成球形粒子，浓度高时亦有柱状粒子出现，且随表面活性剂浓度的增加，柱状粒子变长。

在随后的研究中[15]，他们在 $H_2O/Cu(AOT)_2$/异辛烷反胶束微乳液中用肼还原 Cu^{2+}，得到了 Cu 纳米粒子，并详尽研究了各种条件对粒子形状的影响。发现 $w = 4$ 时，形成了 87%的球形、13%的柱状粒子；$w = 6$ 时，为 68%的球形、32%的柱状粒子；$w = 12$ 时，为 62%的球形、38%的柱状粒子以及极少的三角形粒子；$w = 18$ 时，则有球形、柱状、三角形、四方形等不同形状的粒子形成。进一步增加 w 值，均形成球形和柱状粒子的混合物，只是相对百分数不同。$w = 20$ 时，分别为 97%和 3%；而 $w = 34$ 时，则为 58%和 42%。再增加水含量时，球形粒子百分数增加。如 $w = 40$ 时，形成了 93%的球形和 7%的柱状粒子。

为了说明粒子形状的这种变化，研究了该微乳液的相图。$1<w<5.6$ 时，形成的是均匀的反胶束溶液（L_2-相）。在此范围之内，$w = 4$ 时液滴由球形变为柱形。$5.6<w<11$ 时，L_2-相分成一个更浓的、以柱状体的双连续网络为特征的反胶束溶液 L_2^*-相和一个几乎由纯异辛烷构成的相。$11<w<15$ 时，形成了不透明的层状相 L_α-相与 L_2^*-相以及异辛烷相共存，并观察到球粒的形成。$15<w<20$ 时，球粒的分数增加，最终与异辛烷相共存。$20<w<30$ 时，L_3-相（海绵相）、L_2^*-相、L_α-相和异辛烷相共存。$w>30$ 时，L_α-相和异辛烷相平衡。$w = 35$ 时，又形成各向同性的油包水液滴。

由此可以对生成的纳米粒子的形状作出说明。在反胶束区时，柱状粒子是由于表面活性剂分子的手性有利于船形构型（a boat configuration）的核的形成而引起的；而且，低 w 时的反胶束中，$w = 4$ 时，还发生液滴由球形向柱

形的转变。在低水含量（$1<w<5.6$）和高水含量（$w>35$）时，均形成油包水反胶束，但形成的柱状粒子的百分数不同。这是由于低 w 时，胶束的刚性有利于柱状粒子生长；而高水含量时，自由水分子增加，胶束间动力学过程增加，有利于粒子在不同方向生长。该反胶束体系在 $5.6<w<11$ 和 $30<w<35$ 时形成互联柱状体。由上面给出的数据可以看出，在这两个区域，形成了大量的柱状粒子。特别是对比 $w=4$ 和 $w=6$ 以及 $w=34$ 和 $w=40$ 时的情况，发现水含量的小的变化引起了粒子形状的极大变化。这是由于形成的互联柱状体作为模板，可以诱导柱状粒子的生长。而在多相区，$11<w<15$ 和 $15<w<20$ 时，形成了各种形状的 Cu 纳米粒子。这是由于微乳液中形成的各种结构均可以作为模板诱导不同形状的粒子生长。由此可见，反胶束微乳液中，晶核的形状（$1<w<5.6$ 和 $w>35$ 时）和用作模板的胶束结构对形成的纳米粒子的形状有重要影响。

Chiang[16,17] 则通过反胶束微乳液中 $HAuCl_4$ 被肼还原制备不同形状的 Au 纳米粒子的研究，由制备方法的不同，对各向异性的 Au 粒子的形成提出了另一种形成机制。他用了两种方法制备 Au 粒子，即双微乳液法和单微乳液法。第一种方法中，$HAuCl_4$ 和肼分别位于 H_2O/AOT/助表面活性剂/异辛烷反胶束水核中。已二烯酸单油酸酯（sorbitan monooleate：Span 80）或者聚氧乙烯（4）十二烷基醚（$C_{12}E_4$）被用作助表面活性剂。研究发现，Span 80 作为助表面活性剂时，随肼和 $HAuCl_4$ 摩尔比的变化，粒子形态也随之变化。摩尔比>2.5时，均形成单分散的球形粒子；为 1.0 时，则形成球形、立方状和棒状粒子；为 0.5 和 0.2 时，则形成多种形态的较大的粒子。这种现象可归结为低摩尔比时，成核和生长同时发生，而且由于 Span 80 的加入导致了胶束变大及长棒状胶束的形成和柱状-层状中间态的形成，导致形成了非球形纳米粒子。同时发现，w 值对粒子形状也有影响：$w=4$ 时，100%球形；$w=8$ 时，83.2%的球形，4.6%的棒状和 12.2%的立方体；$w=20$ 时，则三种形态质量百分数分别为 87.9%、2.7%和 9.4%。水滴大小影响了粒子形状。上面所作解释仍是基于胶束模板的诱导，与 Pileni 的说明大致相同。

但若改变一下合成方法，将 $HAuCl_4$ 直接加入到含肼的混合反胶束中时，若 Span 80 作为助表面活性剂，肼/$HAuCl_4$ 的摩尔比小于 1 时，得到大量的立方体和纳米棒[16]；若 $C_{12}E_4$ 被用作助表面活性剂，肼/$HAuCl_4$ 摩尔比为 1 时，得到许多具有小平面的 Au 粒子；而小于 0.5 时，得到柱状、多面体和三角形粒子，而且随摩尔比的降低，柱状、三角形粒子变大[17]。

为说明这一现象，使用了由 Nenman 和 Ibrahim[18] 提出的水被增溶在反胶束极性核中时的另一种结构模型，即开放水通道模型（open water-channel

model)，认为水分子可以位于一些棒状胶束聚集体表面内的通道中。当 $HAuCl_4$ 被直接加入到含肼的混合反胶束之后，由 $HAuCl_4$ 通过含肼的表面活性剂-水界面的迁移可控制 Au 沿一特定的结晶面结晶。因此，晶体在表面活性剂-水界面上成核。

还有研究认为，纳米粒子本身的内在特征或者反胶束中水的存在状态影响了粒子的形状。Qi 等人[19]用分别含有 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $Ba(Ac)_2$ 的 H_2O/聚氧乙烯醚（TX-100）/正庚烷的反胶束微乳液，通过双液法制备了 $BaSO_4$ 纳米粒子，发现在一给定的盐浓度时，随水含量的增加，粒子形状逐渐由球形转变为立方体。水含量为 1.6%时，为球形；2.0%时，球形向立方体转变；2.2%时，则得到单分散的立方体。研究者认为，这可能是由于 $BaSO_4$ 反常的内在特征所导致的，也或者是与水的存在状态有关。因为水可以优先与沿极性链的氧乙烯基结合，水的进一步加入导致形成自由水的畴而不是所有的氧乙烯基完全水合。2.2%时，存在的少量自由水可能有利于 $BaSO_4$ 的形成。

还有研究发现，油相对粒子形状也有影响。Khilar 用反胶束法制备 AgCl 纳米粒子时，发现有机溶剂为正庚烷或者正癸烷时，形成球状粒子；为环己烷时，则出现了立方体状粒子[20]。但是没做进一步说明。

不仅在粒子形成过程中通过改变实验条件可以控制粒子形状，而且在产物的后续处理过程中粒子形态也会发生变化。Maitra 等人[21]通过 $TiCl_4$ 在 H_2O/AOT/正己烷反胶束中的水解得到了 TiO_2 球形纳米粒子。TEM 表明，形成了由粒径为 6～7nm 的粒子构成的直径为 70～80nm 的簇合体。将其加热处理，280℃时，转化为矩形片，是纳米棒形成的征兆；当在 410℃、750℃和 900℃烧结时，形成了纳米棒。作者认为，可能是 Ti-O-Ti 键的断裂所致。有趣的是，这种纳米棒用水-丙酮混合物处理时立即分散，而且纳米棒结构被破坏，形成球形粒子。推测是由于 Ti-O-Ti 键的水解形成了 Ti-OH 键，使形态发生了变化。

另外，反应时间和反应温度也会影响粒子的形态。Ni 等人[22]首先配备了分别含 $NiCl_2$-酒石酸钾和肼-NaOH 的 H_2O/油酸钾/丁醇/煤油微乳液。先将含还原剂的微乳液加热到 90℃，加入少量的另一种微乳液，反应后降至 60℃，加入剩余的另一种微乳液。则 6min 后，形成球形纳米粒子；40min 后，球形粒子和棒状粒子共存；150min 后，形成大量的长径比为 10～20 的纳米棒。油酸钾在溶液中形成棒状胶束。作者认为，在微乳液中，可能形成了棒状反胶束，从而诱导粒子沿某一特定方向聚集。时间越长，聚集越完全。而 Wu 等人[23]将两种分别含有 $ZnSO_4$ 和 Na_2S 的 H_2O/聚氧乙烯（9）十二烷基醚（$C_{12}E_9$）/环己烷的反胶束微乳液混合，随反应时间的延长，得到了球形粒

子、短线以及直径为40～80nm长达数十微米的ZnS纳米线。研究认为，这种纳米线结构的形成机制为：首先在Zn^{2+}和S^{2-}结合力的推动下，通过链的连接、胶束融合，形成了线型管状胶束模板；同时，生成ZnS；ZnS成核生长成纳米粒子；在胶束模板诱导下，纳米粒子定向排列、组装、融合、结晶成纳米线，并进一步结晶成单晶结构。Li和Mann[24]则研究了时间和反应温度对$BaSO_4$纳米纤维形态的影响。这种纤维通过两种微乳液，即Na_2SO_4-H_2O/AOT/异辛烷和H_2O/Ba(AOT)$_2$-AOT/异辛烷的混合而生成。发现时间对形态有影响：18～22℃时，1h后，生成无定形的$BaSO_4$纳米粒子，构建成单个$BaSO_4$丝；2～3h后，发生丝的成核和生长；5h后，二级丝状物沿初级丝状物成核，产生了准直的束，构成纤维结构。机制仍然是反胶束模板诱导下的粒子聚集，如图8.1所示。束的产生与表面活性剂分子之间的疏水相互作用有关。实验还发现，实验温度为4℃时，5天后只形成短的、由直的丝构成的束状结构；18～22℃时，3天后形成长的丝状物构成的束；30℃时，4h后，形成高度弯曲的纤维和锥状结构；而40℃时，$BaSO_4$则形成密集的纺锤状聚集体。温度对纤维形状的影响主要是改变了成核和生长速度。

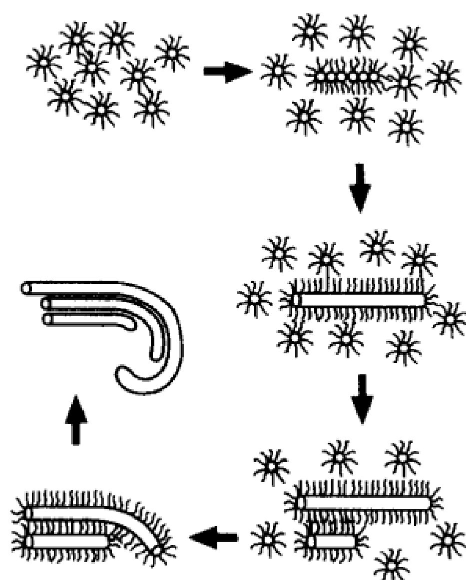


图8.1 $BaSO_4$纳米丝束状物的形成[24]

由此可见，用反胶束微乳液法，可以通过改变各种实验条件控制粒子形状，并可以得到高级的、各向异性的棒、柱、盘、线、纤维等结构。

8.2.2.2 纳米粒子大小的控制

反胶束中纳米粒子的形成是成核、生长和聚集的结果。成核速度、成核数目、生长速度以及聚集的情况决定了所得粒子的最终大小。而这一些又是由每胶束中的反应组分数、胶束内成核或者胶束间成核、反胶束内核的大小及其中水分子的存在状态、反胶束界面的刚性或流动性、胶束之间的物质交换等因素来确定。制约这些因素的基本要素则是实验过程中的某些基本参数，比如水和表面活性剂之间的摩尔比、水和有机溶剂的摩尔比、连续相的种类、助表面活性剂的加入、反应物的浓度、反应时间和温度等。

(1) 水/表面活性剂的摩尔比

在大多数的有关反胶束微乳液法制备纳米粒子的综述中[25～31]都认为，随

着 w 的增大，反胶束水核会变大；而纳米粒子在水核中形成，形成过程中受到水核大小的制约，因此会随着 w 的增大，粒径变大。应该指出，正如下面要讨论的，在有些情况下，这是正确的，但并不代表所有情况。实际上反胶束微乳液法制备纳米粒子时，影响因素很多，因此难以总结出一个普遍的规律。这并不是说，没有规律可循；而是说，绝大多数情况下，粒子的大小与相应的微乳液水核的尺寸是有关联的，尽管这种关联对每种体系而言都不同。但是，对于某一个体系来讲，仍是有规律可循的。

Pileni 等人[14]用肼还原 H_2O/AOT-$Cu(AOT)_2$/异辛烷反胶束中的 Cu^{2+} 制得了 Cu 纳米粒子，发现当 w 由 1 增加到 10 时，粒径从 2nm 增大到 10nm。当 $w>10$ 时，粒度不再变化，但多分散度增加了。后来[32]他们又进一步对该体系进行了研究，得到了同样的结果。只是当环己烷被用作连续相时，尽管粒子直径也随 w 而增大，但最终只有 6～7nm。对这一现象，给出的简单的解释认为，这与具有不同 w 值的反胶束水核内水的存在状态有关。在低水含量时，水分子强烈地结合在界面上。增大 w，则结合水和体相水共存。水结构的这一变化会导致磺酸铜头基之间的相互作用、水合铜离子的数目以及铜离子和肼的氧化还原电势的变化，而且肼所处的微环境、肼与铜、肼与水之间的相互作用也发生变化。

在这之后，他们仍然对该体系进行探讨，得到同样的结论。在对该现象的解释中，除以上提到的以外，还考虑到，随着 w 的增大，每胶束内铜离子数增加了，而且也导致了胶束间相互作用的增强[33]，但是对于铜粒子极限粒径的存在并没有明确说明。在另一项研究中，他们在 $H_2O/Cu(AOT)_2$/异辛烷反胶束中，仍用肼作还原剂，制得了铜纳米粒子。该体系在 $w<5.6$ 和 $w>35$ 时形成反胶束微乳液。结果发现，$w=4$ 时，形成的球形粒子平均直径为 12nm，而 w 为 38、40 和 44 时，球形粒子的直径分别为 8.6nm、7.5nm 和 7.4nm，并不像在 H_2O/AOT-$Cu(AOT)_2$/异辛烷反胶束中那样，粒径由 w 所控制。例如，在该体系中，w 为 4 时，粒径为 7.3nm[14]。作者认为，这是由于纯的 Cu（AOT)$_2$ 反胶束与混合反胶束中铜离子浓度不同导致了同样 w 值时因化学还原而成核的数目不同，影响了同样 w 时不同反胶束体系中粒子的大小。作者倾向于认为，不是成核数目，而可能是每个胶束中可供粒子生长的铜离子总数不同造成的：纯的反胶束中的粒子比混合反胶束中的大。他们对于纯的反胶束中高 w 时所得到的粒子的直径比低 w 时的大并没有明确说明。认为那种情况下，由于反胶束大，成核数目多应该是造成粒径小的一个因素。在后来的一篇综述中[34]，Pileni 对混合反胶束中形成的铜纳米粒子的大小随 w 而增加，在 w 达 15 左右时出现平台这一现象作了说明，认为主要与反胶束中

水结构的物理性质有关。用 FTIR、SAXS 以及闪光光解实验对反胶束中的水核作了细致研究，结果均表明，水分子的物理性质随水含量的变化发生了急剧的变化，而且这一变化的转折点均发生在 $w = 15$ 左右。故得到结论：水池内部的水的结构在粒子大小的控制上起了重要作用。

直到 2001 年，Roberts 等人[2] 使用同样的体系，即 H_2O/AOT-$Cu(AOT)_2$/异辛烷反胶束微乳液，用肼作还原剂，研究了铜纳米粒子的生长速度。他们发现，在该体系中形成的铜纳米粒子的大小与 w 无关，达到最终粒径所需的时间却取决于水含量。w 较大时，4～6h 可达到最大粒径；而 w 较低时，则需长达 15h 才达到最大粒径。尽管水含量对金属粒子的生长速度有相当大的影响，但却可能不是最终粒径的专一控制因素。因为若有足够的时间，不管水含量如何，Cu 粒子均可达到同一粒度。之所以生长速度与 w 有关，是因为随 w 的增加，胶束变大，每胶束内的金属离子占有数增加，达到一定粒径所需的成功碰撞数就少。较低 w 时生长速度的降低是因为成功碰撞数低。另外，水含量还影响到胶束结构。低 w 时，水“结合”在表面活性剂的头基上，生成了一个致密的界面。随 w 增大，自由水含量增加，胶束粒径变大，表面活性剂头基分散，形成了一个流动的界面，增加了有效碰撞的数目，导致了粒子的聚结。

文献[14,15,32,33]报道 Cu 粒子粒径随 w 而改变的结果是在粒子生长一定时间后获得的。之所以 $w = 15$ 左右时得到了粒子的极限直径，是因为在此 w 时，粒子生长快的缘故。在这一体系中，粒子的生长速度与 w 有关，而最终粒径却与 w 无关。所以可以采取改变生长时间的方式调控粒子的尺寸。

那么为什么会有一个最终粒径呢？Roberts 等人[2]还把连续相异辛烷换成了环己烷，发现在 $w = 15$ 时，在环己烷中生成的粒子最终粒径比较大（注意：这和上面提到的 Pileni 的结果恰好相反[19]），是由于由环己烷和 AOT 生成的胶束界面刚性更好，可以支持较大粒子。换言之，最终大小可能与胶束界面的支持强度有关。

对同一种纳米粒子，用不同的反胶束制备时，粒度与 w 的关系也不同。Qiu 等人[35] 用 $NaBH_4$ 还原 H_2O/SDS/异庚烷反胶束微乳液中的 $CuSO_4$ 时，发现粒径和多分散度均随 w 增大而增大：$w = 5$ 时，为 3～6nm；$w = 10$ 时，为 7～12nm；$w = 30$ 时，为 24～43nm。研究认为，成核和生长是通过胶束间相互作用完成的。而形成的直径为 24～43nm 的粒子，显然比上述例子中在 AOT 反胶束中得到的 Cu 粒子的最终粒径大得多。

而在同一种反胶束微乳液 H_2O/AOT-$Cu(AOT)_2$/异辛烷中，当用 $NaBH_4$ 还原时，会得到与肼作还原剂时的截然不同的结果。粒径随 w 升高而

降低，而且粒子组成发生了变化。w 从 3 依次增加 1，增大到 10 时，粒径分别为 28nm、25nm、22nm、20nm、17nm、8.5nm、7 和 3nm，而且发现在低水含量时生成的是 Cu 粒子，而高水含量时，生成的却是 Cu_2O 粒子[14]。可见，w 对粒径的影响，不会有一个统一的简单规律，只能具体情况具体分析。

从对 Au[16] 及 Ag[36] 等其他金属纳米粒子的研究来看，情况似乎比 Cu 简单。Au 纳米粒子是在 $HAuCl_4$-H_2O/AOT-Span 80/异辛烷和 N_2H_5OH-H_2O/AOT-Span 80/异辛烷混合体系中形成的。生成的球形纳米粒子的直径随 w 的增加而增大：$w = 4$ 时，为 (11.9 ± 2.1)nm；$w = 8$ 时，为 (22.3 ± 5.6)nm；$w = 20$ 时，为 (33.0 ± 6.5)nm。这是由于每液滴中反应物种数增加所致。Ag 是在 $AgNO_3$-H_2O/$(EO)_8(PO)_{50}(EO)_8$/对二甲苯和 KBH_4-H_2O/$(EO)_8(PO)_{50}(EO)_8$/对二甲苯的混合微乳液中形成的。$(EO)_8(PO)_{50}(EO)_8$ 指聚氧乙烯-b-聚丙乙烯-b-聚氧乙烯嵌段共聚物，下标指各嵌段重复单元数。随着 w 由 1.5 增大到 4.5，粒子直径由 6nm 增加到 11nm。作者认为原因在于：①随 w 增加，每水滴中反应物离子的平均数目增加了；②随 w 增加，成核数目降低，因为随水含量增大，反胶束重排速度降低。认为第二点使人很难理解。因为每水滴中粒子数增加，成核数目应该增加，生成的粒子应该具有小的直径。可能是核或者初级粒子的聚结使粒子变大。总之，反胶束中粒径的影响因素十分复杂。

而化合物的情况则较为复杂。Pileni 等人[37]用双微乳液法，将分别含有 $CdCl_2$ 和 Na_2S 的 AOT 反胶束微乳液混合制备 CdS 纳米粒子，发现随 w 增加，粒径变大。而 Agostiano 等人[38]将分别含有 Cd^{2+} 和 S^{2-} 的 H_2O/十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）-正庚醇/正庚烷混合制备 CdS 时，发现生成的粒子尺寸很难与 w 相关联。

Khilar 等人[20]用双微乳液法制备了 AgCl。他们将分别含有 $AgNO_3$ 和 MCl 的 AOT 反胶束微乳液混合，生成 AgCl，发现 w 为 5、10 和 15 时，生成的粒子的直径分别为 (5.7 ± 1.02)nm、(10.1 ± 1.88)nm 和 (5.7 ± 2.3)nm，粒径随 w 的增加先变大后变小。w 的变化影响到对粒子的形成至关重要的两个参数：离子的平均占有数和胶束交换速度常数。这两个参数随 w 的增加而增大。w 为 5 时，每胶束内离子占有数小于 1，故成核发生之前，需先进行胶束间的物质交换。由于头基之间的密集排列所导致的界面刚性，使交换的成功碰撞次数少，因此形成少量的核。本来可望形成大的粒子，但实际上，此时形成的粒子的粒径很小，数目也很少。这可能是由于粒子的生长速度慢所致。w 为 15 时，水池中自由水分子增多，而且由于胶束变大，胶束的数目减少，每胶束中离子占有数增大，有利于胶束内成核；而且，界面流动性增强，胶束间

交换速度提高。这些均有利于迅速成核，故粒径较小。w 为 10 时，每胶束内平均物种数介于 $w=5$ 和 $w=15$ 之间，水分子以结合水的形式存在，离子不能移动以支持胶束内成核，形成的核数目少，粒度大。

在将 $(NH_4)_2MoS_4$ 水溶液加入到含硫酸的 H_2O/壬基酚聚氧乙烯（5）醚（NP-5）/环己烷反胶束中通过以下反应



$$MoS_4^{2-} + 2H^+ \Longrightarrow MoS_3 + H_2S \qquad (8.1)$$

来制备 MoS_3 纳米粒子时，Osseo-Asare 等人[39] 发现，当加入的 $(NH_4)_2MoS_4$ 水溶液浓度为 3.2×10^{-6} mol/L 时，生成的粒子的直径先随 w 的增加而降低，w 大于 2 之后，又随 w 的增加而增大。而浓度为 6.4×10^{-6} mol/L 时，则粒径随 w 单调增加。粒子的形成过程是，先由离子生成单体，再由单体生成核。稳定的核形成之后，溶液中的离子或者单体嵌进已经形成的核内或者初级粒子及核聚集成较大的粒子。低 w 时，胶束聚集数小，胶束浓度大。由本试验的条件，每 10^3 个胶束中平均才有一个 MoS_4^{2-}。因此，通过胶束间相互作用成核速度慢，形成的核很少，而不用于成核过程的离子数相对较大，有利于大粒子的形成。MoS_4^{2-} 浓度为 3.2×10^{-6} mol/L、w 渐渐增大到 2 时，粒径随 w 的增大而降低可归因于每胶束内平均 MoS_4^{2-} 数目增大了，导致了较高的成核速度，形成了较多的核，粒径逐渐变小。而 w 大于 2 时，粒径又随 w 变大。这主要是由于胶束变大，胶束间交换速度增加，初始形成的核和初级粒子聚集形成的大粒子。浓度为 6.4×10^{-6} mol/L 时粒径随 w 的单调增加是由于与低浓度时相比，每胶束内的平均组分数的变化所致。

他们还对四乙氧基硅烷（TEOS）在 H_2O/NP-5/环己烷反胶束微乳液中生成的 SiO_2 纳米粒子的过程作了研究，发现生成的 SiO_2 粒子的直径随 w 而变化，而且体系中增溶的氨浓度不同时，变化规律不同：当氨较浓时，随 w 的增加，粒径急剧降低，w 为 1.8 时达到最小值，然后又随 w 的增加而变大；中等氨浓度时，规律相同，只是 w 在 2.9 左右时达到粒径最低值；氨浓度极小时，粒径随 w 增加而持续减小[40]。

由上面所探讨的各种情况来看，w 对粒子大小的影响非常复杂，尽管大多数情况下粒径随 w 的增加而增大，也难以得到一个普遍规律。

（2）有机溶剂

前面讨论 Cu 粒子的生成时[2,32]，曾提到不同的有机溶剂，即异辛烷和环己烷，对粒径的影响。Khilar 等人研究了不同有机溶剂与 H_2O 和 AOT 形成的反胶束微乳液中 Ag[41] 和 AgCl[20] 的形成，发现有机溶剂对粒径有很大影响：当有机溶剂分别为癸烷、庚烷和环己烷时，生成的 Ag 粒子直径分别为 6.0nm、22.0nm 和 5.4nm，AgCl 粒子的直径分别为 4.4nm、10.1nm 和

7.6nm，表现出相同的规律性。这与不同的有机溶剂对胶束间交换速度系数的影响有关。有机溶剂链长的增加导致胶束间交换速度系数的增加。这是由于随有机溶剂链长的增加，它变得更为蜷曲，向表面活性剂层的渗入更为困难。结果是，表面活性剂链之间的相互作用比表面活性剂和油分子之间的相互作用更强。此外，由于溶剂分子在液滴链区的弱的存在，液滴之间表面活性剂尾-尾相互作用增强了。净结果导致了胶束间交换速度随溶剂链长的增加而变大。链长较短的油和环己烷可渗入到 AOT 反胶束的链区，使胶束曲率和刚性增加，胶束间交换速度降低。对于癸烷、庚烷和环己烷分别与 AOT 形成的反胶束体系来讲，胶束间交换速度系数分别为 10^8 L/(mol・s)、10^7 L/(mol・s)和 10^6 L/(mol・s)。因此，用癸烷时，胶束间快速碰撞，材料快速交换，导致了较多的 Ag 或 AgCl 原子数高于临界成核数目的胶束形成，形成了较多的核，用于生长的物质相对较少，形成了较小的粒子；用庚烷时，交换速度系数降低，材料的慢速交换导致较少的核形成，大量的物质用于生长，故最终粒径大；用环己烷时，表面活性剂膜层由于环己烷的嵌入而变得致密，刚性增强，交换速度系数低。低的交换速度系数对金属原子的形成有不利影响。此时成核和生长同时进行，粒度分布较宽。而且，由于反应动力学由胶束交换过程控制，反应可能不完全，导致粒径小。

(3) 助表面活性剂及其他添加剂

助表面活性剂的加入可改变胶束结构，使每胶束内平均粒子数发生变化，或者（以及）使胶束间相互作用受到影响，从而影响到生成的粒子的大小。同一种助表面活性剂用于不同的体系可使粒径增大或者减小；而同一种体系使用不同的助表面活性剂也可使粒径向不同的方向变化。

例如，在 H_2O/AOT-Cu$(AOT)_2$/环己烷反胶束中用肼还原制备 Cu 粒子时，w 为 5 时加入苯甲醇，粒子生长速度提高了，但是最终粒径却降低了。苯甲醇分子的极性头基位于胶束的头基区，苯环使界面开放，增加了胶束界面的流动性。可能流动性强的界面难以支撑较大的粒子，故粒径减小[2]。同一体系中，w 为 5 时，当加入 1%或者 3%的正辛醇时，粒子的生长速度降低，但最终粒径没有明显变化。这是由于在胶束界面上，醇的脂链与胶束尾部之间有效的相互作用形成了一个更致密的界面，降低了聚结速度。而当加入 5%的正辛醇时，粒子生长速度变化不大，但最终粒径降低了。在 H_2O/AOT/正庚烷反胶束体系中制备 AgCl 时[20]，加入苯甲醇，粒度不变化（平均粒径由 10.1nm 到 9.9nm)，但多分散度却变大了。这是由于苯甲醇的加入形成了流动性较强的界面，胶束间交换速度提高了，导致了开始时成核多以及核之间的聚集。而在 H_2O/AOT/正庚烷体系中制备 Ag 纳米粒子时[41]，加入苯甲醇，

Ag 粒子的直径由 22nm 降至 8.8nm。这是由于除了胶束间交换速度增加以外，还使胶束变小，胶束密度增大，每胶束内离子占有数降低了，成核后用于生长的离子少，从而形成了较小的粒子。同时，如文献[2]中提到的，也可能形成的流动性强的界面难以支撑较大的粒子。由此可见，同样是苯甲醇，用于不同的体系，产生不同的影响。

同一体系，使用不同的助表面活性剂时，影响也不同。在 H_2O/AOT/正庚烷体系中制备 Ag 时[41]，除了苯甲醇之外，还使用了甲苯。结果，粒径从 22nm 降至 7.6nm。甲苯分子与苯甲醇不同，它可以进入表面活性剂的壳层，并使之更为严密。尽管二者对界面刚性的影响不同，但均使胶束变小，胶束密度变大，离子占有数降低。另外，还分别向该体系中加入了十二烷基三甲基溴化铵（DTAB）、十二烷基硫酸钠（SDS）和 NP-5。结果发现，DTAB 和 SDS 的加入并不能明显地影响粒径，但 NP-5 的加入却使粒径大幅减小至 7.14nm。这是由于 DTAB 和 SDS 有 12 个碳原子组成的长链，而 AOT 链仅有 6 个碳原子。DTAB 或 SDS 分子在胶束中处于 AOT 尾部区域之外，引起了局部空间排斥，干扰了由胶束间吸引作用导致的二聚及多聚体的形成，抑制了胶束交换过程，形成了少量的核，导致了大粒子的产生。而 NP-5 具有 5 个氧乙烯基单元，这些单元使界面流动性增强，使得原子/离子交换的有效碰撞数增多，形成了大量的核，粒径降低。而在 H_2O/CTAB-醇/正已烷反胶束中制备 CdS 时，使用了不同链长的醇做助表面活性剂，发现醇的脂链长度越短，生成的粒子越大[38]。

助表面活性剂的浓度不同，或者所加入的体系中的其他条件，如水含量不同时，助表面活性剂会产生不同的作用。例如，在 H_2O/AOT-Cu(AOT)$_2$/异辛烷体系中用肼还原 Cu^{2+} 制备 Cu 粒子时，w 为 2 时，十六烷基三甲基氯化铵（CTAC）的加入与否对粒径没有影响；加入 4×10^{-4} mol/L 的 CTAC，w 为 3 时，粒径由 5nm 增大到 9nm，w 为 10 时，则粒径无变化；加入 6.4×10^{-3} mol/L 的 CTAC 时，粒径变小[33]。

除了助表面活性剂外，无机盐的加入对粒子的形成也有影响。由于盐的加入屏蔽了表面活性剂极性头基间的静电排斥作用，有效地降低了极性区的大小，从而导致胶束曲率和刚性的增加。在双微乳液法制备 AgCl 时[20]，当将 NaCl 换成 LiCl、KCl、CsCl 和 $CaCl_2$ 时，生成的粒子的粒径均有所降低，从 10.1nm 降至 7.0nm，而且具有较高荷径比的阳离子的加入，导致粒子数减少。对 Li^+、Na^+，由于滑动的表面活性剂壳层导致较高的交换系数，产生相对较多的粒子。对于其他离子，特别是 Ca^{2+}，由于一些 Ca^{2+} 靠近界面区，形成了刚性的表面活性剂壳层，抑制了材料的

交换，生成的粒子数少。

(4) 浓度

表面活性剂、助表面活性剂和反应物的浓度对粒径都有影响。

增加表面活性剂的浓度，则由于整个体系中水的总量不变，w 值降低，形成的液滴粒径降低，粒子的粒径降低，多分散度也会降低。用反胶束法制备 $BaSO_4$ 粒子时[19]，即用该法控制粒径。

在用 $H_2O/AOT/C_{12}E_4$/异辛烷反胶束微乳液制备 Au 粒子时发现，增加助表面活性剂的浓度，粒径降低[17]。作者认为，$C_{12}E_4$ 的头基被增溶进水池中，使水池变小，导致粒径降低。而用 H_2O/CTAB/正庚醇/正己烷反胶束微乳液制备 CdS 粒子时，随庚醇含量的增加，粒径变大。这是由于助表面活性剂的加入有利于胶束间的交换过程[38]。

一般来讲，反应物浓度的增加会导致每胶束中反应离子数的增加，有利于成核，可能会生成较小的粒子。例如，在 $H_2O/(EO)_8(PO)_{50}(EO)_8$/对二甲苯反胶束微乳液中通过 $AgNO_3$ 与 KBH_4 反应制备 Ag 粒子时，恒定 $AgNO_3$ 的浓度，$n(KBH_4)/n(AgNO_3)$ 由 0.2 增大到 2.5，平均粒径由 12nm 降至 5nm。增加每液滴中还原剂的量会加快成核过程。而固定二者之比，$AgNO_3$ 浓度由 0.01mol/L 增大到 0.10mol/L 时，粒径由 14nm 减至 6nm。这是由于反应物浓度增大，反应刚开始时成核数目多，生成的粒子小[36]。在一反胶束体系中用肼还原 $HAuCl_4$ 生成 Au 粒子时，恒定 $HAuCl_4$ 的浓度，$[N_2H_5OH]/[HAuCl_4]$ 之比为 0.2、0.5、1.0、2.5 和 20 时，生成的 Au 粒子直径分别为 (78.6 ± 28.8)nm、(59.8 ± 12.5)nm、(38 ± 8.1)nm、(19.8 ± 2.6)nm 和 (10.5 ± 2.3)nm，粒径降低[17]。在另一体系中用肼还原 $HAuCl_4$[16]及制备 $BaSO_4$[19]时也有同样的规律。

但也有另外的情况。在 $H_2O/AOT\text{-}Cu(AOT)_2$/异辛烷体系中，用肼还原 Cu^{2+} 制备 Cu 粒子时[32]，改变肼的浓度，不同 w 时有不同的影响。在 w 为 1 和 15 时，还原剂浓度没有影响；w 为 3 时，随还原剂浓度的增加，粒径降低。而且，肼的浓度小于 2×10^{-2}mol/L 时，会形成 Cu/Cu_2O 的混合物。在该体系中，随 Cu^{2+} 浓度的增加，粒度反而增大。这与 Au、Ag 粒子形成时截然不同。而在 H_2O/SDS/异庚醇/环己烷体系中由 $NaBH_4$ 还原 $CuSO_4$ 时[35]，发现固定 w 为 10，粒径和多分散度随 Cu^{2+} 浓度的增加而单调增加。这可能是由于形成的大量的核及初级粒子的聚集所致。

粒径与水/油比例也有关系。用反胶束法通过 $Zr(OC_4H_9)_4$ 水解制备 ZrO_2 粒子时[42]，发现固定 w 时，n(油)/n(水)增加，得到的粒子比表面积增大，粒径变小。当用十二烷基苯磺酸钠（NaDBS）作表面活性剂、以甲苯作连续

相制备 $MnFe_2O_4$ 时，改变水和甲苯的体积比，粒子的直径可在 4～15nm 之间变化[43,44]。

在另一反胶束体系中，通过 TEOS 的水解制备 SiO_2 纳米粒子时，发现 NH_3 的浓度对粒径有重要影响。相对低的 w 时，随氨浓度的增加，粒径有一最低值；但相对高的 w 时，粒径随氨浓度单调增加。低 w 时，增大氨浓度，就增大了 OH^- 的浓度，增大了水解和成核速度。核数目的增加导致了较小的粒子的形成。达到粒径最低值后，增大氨浓度导致的粒径的增加可与碱催化的解聚过程相联系，这降低了稳定的核的数目。高 w 时，有利于成核，粒径随氨浓度的单调增加可归因于粒子的生长过程。高 w 和高氨浓度都有利于胶束间相互作用，增加了胶束间交换过程，形成大粒子[40]。

粒径与反应物的相对比例也有关系。如用双微乳液法制备 CdS 时，$[Cd^{2+}]/[S^{2-}]$ 为 1 时，同样条件下，得到的粒径最大。当有一种物质过量时，粒径总小于二者之比为 1 时，表明此时结晶过程较快[37]。

(5) 其他因素

除了以上所述的与反胶束微乳液组成有关的因素外，其他实验条件对最终的粒径也有影响。例如，用还原法制备 Ag 粒子时，粒径随分离温度的升高而降低[36]；而在反胶束中制备 Co 粒子时，粒子大小随反应温度而变化[45]；制备 $BaSO_4$ 粒子时，粒径随陈化时间的延长而变大[19]。改变这些实验条件，也可以有效地控制粒度。

(6) 粒径与反胶束水池大小的关系

一般情况下，生成的粒子的粒径小于或者相当于水池直径。但在有些情况下，粒径大于水池直径。例如，在 H_2O/CTAB/醇/正己烷体系中制备 CdS 粒子时，微乳液中液滴的平均大小就不总是代表着粒径的最高极限。在 $w<30$ 时，[醇]/[CTAB] 之比为 10 或者 14 时，所得 CdS 粒径均大于初始水滴的大小[38]。在 H_2O/TX-100/异辛烷（环己烷）体系中通过钛酸四异丙酯水解制备 TiO_2 粒子时，发现在低 w 时形成了反胶束，得到的粒子的粒径均比相应的水核直径小；而在高 w 时形成了膨胀的反胶束，所得粒子的直径大于相应的水核直径[46]。而在 H_2O/AOT/有机溶剂反胶束体系中制备 AgBr 时，所得粒子直径大于水核直径[47]。在 H_2O/AOT/正庚烷体系中制备 Ni_2B 和 Co_2B 时也观察到类似现象[48]。

(7) 粒子大小的模拟

有些研究运用 Monte Carlo 等人的方法，考虑到各种实验条件，对反胶束微乳液中形成的粒子的最终的粒径进行了模拟。有兴趣者可以参阅相关文献[49～53]。

8.2.3 纳米粒子的分离

杨光成等人在一篇综述中总结了反胶束法制备纳米粒子时的分离方法[25]。他们提出了如下所述的三种方法。

① 沉淀-灼烧法。先用离心沉淀法收集含有大量表面活性剂和有机溶剂的粒子，然后灼烧，得到产品。此法简单，但有两个缺点：一是灼烧过程中粒子的聚集；二是表面活性剂被烧掉造成的浪费。

② 烘干-洗涤法。先使含纳米粒子的反胶束微乳液在真空箱中长时间放置，以除去水和有机溶剂。残余物加同样的有机溶剂搅拌，此时不形成微乳液，可以方便地离心分离。再分别用水和有机溶剂洗涤以除去表面活性剂。此法不会造成粒子聚集，但要用大量溶剂，而且表面活性剂回收困难。

③ 絮凝-洗涤法。在已生成纳米粒子的反胶束微乳液中加入丙酮或者丙酮和甲醇的混合液，发生絮凝。分离后用丙酮洗涤，再真空干燥即得产品。此法粒子不聚集，可重复回收利用表面活性剂和有机溶剂。

除了以上所总结的三种方法以外，还有运用压缩 CO_2 或者超临界流体形成反胶束制备纳米粒子时，通过改变体系的温度、压力等，也可以使纳米粒子分离出来。

8.3 新型反胶束微乳液法及与其他方法的结合

8.3.1 新型反胶束微乳液法

可将前面所描述过的常温常压下在油包水反胶束微乳液中制备纳米粒子的方法称为传统微乳液法。如前所述，该法可以方便地控制生成的粒子的大小，还可以调控粒子的形状。为了更方便地控制实验条件，得到更理想的粒子，人们又发展了一些新的微乳液合成法。

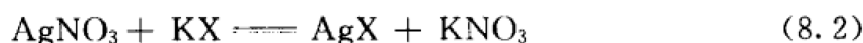
(1) 无水微乳液法

顾名思义，在这种合成方法中，表面活性剂和反应物只分散在有机溶剂中形成“反胶束”。之所以使体系中不含水，一方面，是为了排除水对生成的纳米粒子组成的影响[54~57]；另一方面，是为了得到粒径更小的纳米粒子[58,59]。

Wilcoxon 等人[57]将 $Fe(BF_4)_2$ 或者无水 $FeCl_3$ 加入到 $C_{12}E_4$ 的辛烷溶液中，搅拌下加入 $LiBH_4$ 的 THF 溶液，反应生成 Fe 纳米粒子。用 HRTEM 及选用电子衍射对生成的纳米粒子进行了研究。结果表明，粒径为 4nm 的粒子是通常在高温下才形成的 fcc γ-Fe 相。作为对照，在 DTAB 和己醇在辛烷中形成的溶液中用同样方法制备了 Fe 纳米粒子，粒径为 4.2nm，却为正常的 bcc α-Fe 相。两种表面活性剂微乳液中制备的 Fe 相态不同时由于表面活性剂的类型影响了小的簇合物在不同结晶方向的生长速度。这种相变发生在铁簇合

物的生长过程中。表面活性剂对最终粒子的组成具有重要影响。不过，在这里举此例的目的在于说明，无水条件下制备的纳米粒子中不含有 Fe 的氧化物。

如果说上例中为了得到纯铁纳米粒子不得不用无水微乳液的话，那么，Liveri 等人则是为了得到更小的纳米粒子而有意为之[58,59]。他们提出了在反胶束中通过固-固反应生成纳米粒子的方法。在制备 AgX 时，先分别制得 $AgNO_3$-H_2O/AOT/正庚烷和 KX-H_2O/AOT/正庚烷微乳液，然后在真空干燥器中抽去庚烷和水，得到盐-表面活性剂复合物。最后再分别溶入到适量的正庚烷中形成无水反胶束溶液，混合后发生固-固反应



$$AgNO_3 + KX = AgX + KNO_3 \qquad (8.2)$$

研究表明，生成的 AgX 粒径很小，为 2～3nm，被 AOT 表面活性剂包埋，而且过量的 KX 和生成的 KNO_3 为无定形物，分散在 AOT 基质中。

该方法的优点有两点。

① 与经典的混合水池中的反应相比，生成的粒子粒径小[20,60,61]。这是由于盐浓度高，而且体系中不含水。在“干”的反胶束中，盐的高浓度使每胶束离子占有数非常高，导致大量的核形成。此外，由于缺少水，使得胶束更为牢固，胶束间物质交换速度低，粒子生长有限。因此，形成了小粒子。

② AgX 的浓度和 AgX/AOT 的摩尔比都比用油包水微乳液法所得到的高得多，使这些体系在技术应用上更有吸引力。这些研究者用此法还制备了 ZnS 纳米粒子[59]。

(2) 超临界流体和压缩溶剂法

超临界流体，指相图中压力和温度均超过临界点的流体，兼具气体和液体的特征。

人们对油包水微乳液中溶剂的性质对纳米粒子制备的影响作了许多研究。Lisiecki 和 Pileni[32] 以及 Bagwe 和 Lhilar[20,41] 发现，溶剂性质对粒子形成动力学有重要影响，因为不同的溶剂与表面活性剂尾部的相互作用不同，影响到胶束间的相互吸引作用和胶束间交换速度。另外，Roberts 等人[2] 发现，在 AOT/烷烃反胶束中，Cu 粒子的生长速度随水含量的增加而增大，但对一给定的溶剂，几乎在所有水含量时最终达到同样的粒径。体相溶剂的类型对 Cu 粒子的生长速度和最终粒径有重要影响。而链长更短的链烃在常温常压下为气态，不能作为连续相。为了系统探讨溶剂对粒子形成的影响，超临界流体技术被应用到反胶束法纳米粒子的制备中。

Matson 等人[62] 最先将超临界流体用作反胶束反应的介质，在超临界丙烷中制备了 $Al(OH)_3$ 纳米粒子。此后人们逐步做了大量工作。超临界流体法有许多优点。例如，超临界流体的某些性质，如密度、扩散系数、溶解溶质的能

力、压缩性、介电常数等均受压力和温度变化的影响。因此，这些性质的调节可控制反胶束间相互的碰撞速度和粒子生长速度[63,64]。另外，由于超临界流体在减压时可变成气体而与纳米粒子分离，因此粒子自溶剂中的分离十分方便。一些粒子制备过程，如 SiO_2，用正常反胶束微乳液法，需要长时间的陈化（对 SiO_2，需 2～200h）；而用超临界技术制备，则仅需几分钟[65]。正是由于这些优点，超临界流体微乳液技术迅速发展起来了。

运用超临界反胶束制备纳米粒子时，有两种主要技术，即：超临界溶液的快速膨胀技术（rapid expansion of supercritical fluids，RESS）和溶剂抗溶剂技术（solvent anti-solvent）。前者是以超临界流体作为连续相，后者则是在正常反胶束中加入超临界或者压缩 CO_2。

Roberts[66]等人研究了 H_2O/PFPE-NH_4/超临界 CO_2 反胶束中 Ag 纳米粒子及其中间态的形成和稳定性。PFPE，即全氟聚醚，被用作表面活性剂。超临界 CO_2 便宜，无污染，而且溶剂性质可调，可用来代替昂贵的、易燃的烷烃。可是，大多数表面活性剂不溶于超临界 CO_2 中。因此，选择了全氟聚醚。实验装置如图 8.2 所示。先将表面活性剂、$AgNO_3$ 和去离子水置于反应器中，然后用高压注射泵将体相溶剂 CO_2 注入至所需压力，混合后在一定温度和压力下形成反胶束。温度由恒温水池控制。反胶束形成后，还原剂则由注射泵和另一个旁通导管注入。通过反应器上的石英窗口可用紫外-可见光谱仪原位检测粒子形成。他们发现，Ag^+ 在反胶束内被还原时形成了中间体。探讨了还原剂类型、反胶束中水含量、水核 pH 等对 Ag 纳米粒子中间态的影响，表明特定的环境使中间体十分稳定。另外，他们还对压缩丙烷和超临界乙烷中 AOT 反胶束内 Cu 和 Ag 纳米粒子的生长速度作了研究[63,64]，发现 Cu 粒子和 Ag 粒子在超临界乙烷和压缩丙烷反胶束中的生长速度均比在相应的异辛烷作

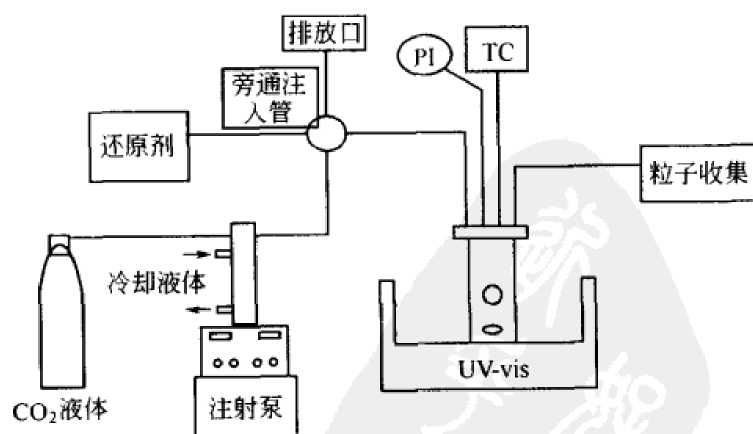


图 8.2　超临界反胶束法装置示意[66]

PI—压力计；TC—温度控制器

连续相的反胶束中的生长速度快，而且最终粒径稍小。

这种粒子生长动力学的显著不同源自溶剂性质的改变导致的胶束交换动力学的变化。正如文献[20,41]所述，在常规溶剂中，胶束动力学主要受油相链长的变化的影响。较长链的溶剂难以嵌入到胶束尾区，溶剂和表面活性剂之间的相互作用弱，导致碰撞频率和胶束间交换速度的增加。而在超临界体系中，尽管小体积的乙烷分子可有效嵌入到 AOT 尾区中，但与表面活性剂之间的作用并不强，不能使其有效地溶剂化[67]。这种乙烷溶剂和表面活性剂之间弱的相互作用导致了较高的碰撞频率和胶束间交换速度。另外，与常规溶剂相比，超临界乙烷具有较高的扩散系数和较低的黏度、密度和介电常数，这也使胶束间碰撞频率和交换速度提高。因此，与常规溶剂中相比，Cu 粒子在超临界乙烷和压缩丙烷中生长速度快。最终粒度较小可归结为这种低密度的介质不能够支持较大粒子，因为不能够使胶束有效地溶剂化，结构刚性差。

Sun 等人[68~71]则发展了一种新的超临界流体膨胀技术来制备半导体和金属纳米粒子。这种方法可被称为超临界溶液快速膨胀到液体的螺旋管通道法(rapid expansion of a supercritical solution into a liquid SOL vent，RESOLV)。图 8.3 为其示意。他们用该法制备了 Ag 纳米粒子[71]。先在压力发生器中制备 $H_2O/AgNO_3/PFPE\text{-}NH_4$/超临界 CO_2 形成的反胶束溶液，用一个注射泵在快速蒸发过程中产生及保持压力。然后使反胶束进入管式加热炉，通向含 $NaBH_4$ 和聚乙烯基吡唑啉酮（PVP）的乙醇溶液，快速膨胀生成 Ag 纳米粒

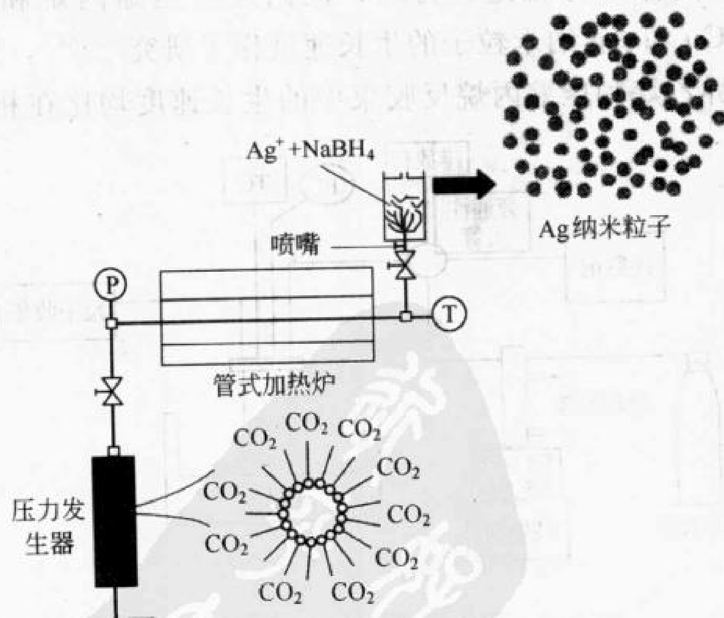


图 8.3　RESOLV 法示意[71]

子。PVP 作为 Ag 粒子的保护剂防止聚集。研究发现，生成的粒子的粒度与初始微乳液的性质有关。该法的显著特点是，纳米粒子在超临界流体反应器外的环境条件下生成，避免了原位反应法中粒子收集的困难。

压缩 CO_2 完全溶于各种有机溶剂中并使其急剧膨胀。许多溶于有机溶剂的溶质不溶于 CO_2，因此，有机溶剂中的 CO_2 可作为气体抗溶剂。韩布兴等人[72]用压缩 CO_2 分离 AOT/异辛烷反胶束中形成的 ZnS 纳米粒子。在气体抗溶剂过程中，通过调节压力可以调控液体溶剂的性质，因为 CO_2 在溶剂中的溶解度是压力的函数，减压则易于将其分离。他们还用该方法将 H_2O/AOT/$C_{12}E_4$/异辛烷反胶束中 $AgNO_3$ 被 KBH_4 还原得到的 Ag 纳米粒子分离出来。结果表明，在适当压力下，反胶束中的 Ag 纳米粒子全部沉降，而表面活性剂稳定地存在于液相中。还研究了实验条件（CO_2 的压力）对 Ag 粒子粒径的影响[73]。Gupta 等人[65]则用溶剂抗溶剂方法制得了 SiO_2 纳米粒子。将含有硅酸钠水溶液/非离子表面活性剂/正庚烷或者异辛烷反胶束溶液注入到超临界 CO_2 中，超临界 CO_2 将有机溶剂迅速移去，通过反应使反胶束紧缩，形成 SiO_2 纳米粒子。



$$2NaOH \cdot SiO_2 + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + 2SiO_2 + H_2O \qquad (8.3)$$

用超滤技术除去残留的表面活性剂和生成的 Na_2CO_3。在这一方法中，CO_2 既作为抗溶剂又作为反应物。实验表明，超临界 CO_2 与硅酸钠溶液之间的反应非常快，生成较小的粒子，而且 CO_2 的压力对粒径有影响。

韩布兴等人[74]还在压缩 CO_2 诱导的反胶束中制备了 Au 纳米粒子，其装置如图 8.4 所示。反应室被分割成两个单元 A 和 B。将嵌段共聚物 $(EO)_{27}(PO)_{61}(EO)_{27}$ 的对二甲苯溶液注入到两个反应室中，然后分别加入刚配制的 $HAuCl_4$ 和 KBH_4 水溶液。达到热平衡后通入压缩 CO_2。达一定压力后，打开挡板，A、B 两室中的反胶束混合，反应生成 Au 纳米粒子。反应结束后，CO_2 慢慢放出。由于该表面活性剂在一定温度下在对二甲苯中只有用压缩 CO_2 才能形成反胶束，因此 CO_2 的去除导致反胶束被破坏，粒子分离。本装置采用双室设计，可进行双微乳液混合制备纳米粒子的反应，这对于由复分解反应制备纳米粒子有借鉴作用。

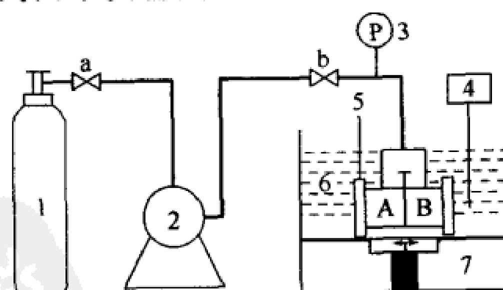


图 8.4　压缩 CO_2 诱导反胶束法装置示意[74]

A、B—反应室；a、b—气阀；1—CO_2 钢瓶；2—高压注射泵；3—压力计；4—温度控制器；5—高压池；6—水池；7—电磁搅拌器

8.3.2 微乳液法与其他方法的结合

(1) 反胶束/超声诱导技术

研究表明，用超声技术处理反胶束溶液，可使胶束的微结构发生变化，由球形转化为椭球形[75,76]。韩布兴等人[77]利用这一原理，成功地使反胶束中生成的 Ag 纳米粒子形成了更高级的结构。Ag 纳米粒子用双微乳液法在 H_2O/AOT/异辛烷反胶束中由 $AgNO_3$ 与 KBH_4 反应生成。反胶束混合后，立即用超声清洗器处理，一定时间后观察形貌。发现，不经超声处理的样品为球形粒子。处理 0.5h 或者 1h 后，形成长度小于 2μm 的针状粒子；时间长，则粒子长。4h 后，形成直径为 50nm、长达 5μm 的线。研究表明，这种结构的变化，一方面是由于超声诱导的表面活性剂的重新组织，另一方面是 Ag 纳米粒子的聚集。这两方面的作用相互促进。这种基于超声处理的方法简单易行，有望在纳米棒、纳米纤维的制备中获得应用。

(2) 反胶束/微波技术

Moller 等人研究了微波技术对在嵌段共聚物反胶束中水解形成的 TiO_2 纳米粒子形态的影响[78]。聚苯乙烯-聚氧乙烯（PS-PEO）在甲苯中形成反胶束，并增溶 HCl/H_2O。然后向溶液中加入钛酸四丁酯。当钛酸四丁酯扩散到胶束水核时水解生成 TiO_2 纳米粒子。实验中把反应液分成两份，一份在 80℃下反应 3h，另一份则用微波炉处理 5min。TEM 显微照片表明，前者形成了 5nm 左右的盘并排列成链状结构，后者则形成了直径为 5nm 的球形粒子组成的间隔大约 30nm 的准六角密排的结构。二者形态的不同是由于前者在反应过程中，由于温度高，HCl 逸出所致。HCl 使 EO 嵌段离子化，这对反胶束的形成十分重要。HCl 的失去使胶束的动力学及热力学稳定性降低，而且发生由球状向蠕虫状胶束的转变。而后者，微波选择性地把能量传给处于反胶束水核中的水，经 5min 处理后，温度并没有升高。因此，相当量的 HCl 仍留在核中。由此可见，与不同的实验技术相结合，可得到不同的结构。这在结构控制中尤其有用。

(3) 微乳液/水热合成法

如同微乳液法一样，水热合成也是制备纳米粒子的一个有效方法。但是，这两种方法各有特点。通过改变反应条件，如温度、pH、反应物浓度和摩尔比、添加剂等，利用水热合成法可以得到不同组成、结构和形貌的产物。但是，反应温度的升高、反应时间的延长，会导致多分散粒子的形成。对于反胶束法而言，粒度可以很好地控制。但是，对某些粒子来讲，后续分离处理对粒子形态、大小影响很大。如用微乳液法合成 TiO_2，得到的是无定形的产物。若使其变成锐钛矿或者金红石型，煅烧必不可少。这会导致聚集。为了解决这

一问题，有人将微乳液法和水热合成法巧妙地结合起来。以下举二例说明之。

Wu 等人[79]将含钛酸四丁酯的盐酸或者硫酸水溶液分散在 TX-100/正庚醇/环己烷混合物中形成反胶束体系。然后将其置于具有 PTFE 内衬的不锈钢高压釜中于 120～200℃处理 12～144h，冷却至室温后，离心分离。研究发现，形成的产物为针状的金红石型 TiO_2 或者球状的锐钛矿型 TiO_2，这取决于所用的酸的类型。而且，微乳液的组成、反应温度和时间对产物都有影响。

Sun 等人[80]则首先将钛酸四丁酯的正己烷溶液加入到具有不同含水量的 H_2O/AOT/环己烷微乳液中，使之水解形成 TiO_2 纳米粒子。生成的纳米粒子被胶束结构所保护，形成了溶液状的均匀的乳浊液。然后将其移至试管中，放入不锈钢反应器中。不锈钢反应器加盖后加热至 250℃，保持 7h。快速冷却至室温，得到经热处理的、含 TiO_2 纳米粒子的乳浊液。测试分析表明，室温下合成的是无定形的 TiO_2。热处理后，则转化成结晶 TiO_2，对应于锐钛矿型。最终的粒子大小与初始微乳液的水含量有关。当 w 从 4.5 增加到 18 时，粒径由 3.9nm 增大到 5.7nm。

(4) 微乳液/等离子体技术

信息技术的发展要求在纳米尺度上进行器件组装。这一要求是基于新原理，如单电子二极管对逻辑器件设计的需要，或者基于发展新的电子元件或记忆元件而提出的。故纳米粒子的链状结构或者其二维阵列的制备就十分重要。对纳米粒子，如 Au，用硫醇修饰之后进行自组装[81]可以得到纳米粒子的密堆积二维阵列。除此以外，借助于微乳液合成法和等离子体技术，也可以达到这一目的，而且得到的是“裸”的纳米粒子的二维阵列。

该方法的基本原理是借助于双亲嵌段共聚物在有机溶剂中形成的反胶束的增溶能力，将无机盐增溶进极性核中。运用竖直提拉或者旋转涂膜的方式，将胶束溶液沉积在各种固体基片上。溶剂挥发后，则自组织形成嵌段共聚物/无机盐的复合阵列。为了观察，也可以将溶液直接涂在有碳膜的铜网上，利用其自组织成阵列结构。然后用 O_2 或者 H_2 等离子体处理，以移去聚合物外壳，并使金属离子还原，得到“裸”的纳米粒子形成的二维阵列。该过程如图 8.5 所示。

Kastle 等人[82]使用具有不同重复单元数的双嵌共聚物聚乙烯-b-聚(2-乙烯基吡啶) (PS-b-P2VP) 和多种金属盐，在各种基片上形成了 Au、Pt、Pd、Co、Ni 等的二维阵列。研究发现，改变共聚物各嵌段单元数和金属盐浓度，可以控制粒子的粒径和粒子间的距离。还对各种基片上形成的粒子的形状进行了观察，推测粒子与基片的结合力。

McFarland 等人[83,84]用类似的方法得到了 Au 纳米粒子的二维阵列，也

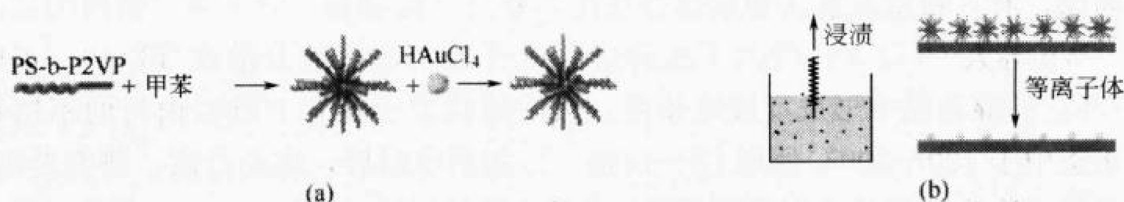


图 8.5 反胶束法-等离子体技术结合得到纳米粒子二维阵列[82]

探讨了不同分子量的聚合物对形成的二维阵列中粒子大小和间距的影响。对粒子成分的研究证明，粒子是由 Au/Au_2O_3 组成的核/壳结构。这种二维阵列具有催化作用。

Boyen 等人[85]也用同样的方法得到了含 Co 的二维阵列，但交替使用了 O_2 等离子体和 H_2 等离子体，以控制形成的二维阵列的组成。当含 Co^{2+} 的 PS-b-P2VP 反胶束二维阵列形成后，先用 O_2 等离子体处理，完全除去聚合物，形成完全的 Co_3O_4 粒子阵列；接着用 H_2 等离子体处理，使之完全还原，得到纯的 Co 纳米粒子阵列；然后再一次用 O_2 等离子体处理，形成 Co/Co_3O_4 的核/壳结构。通过控制处理时间和 O_2 的分压，可以控制壳的厚度，控制体系中铁磁性-抗铁磁性组分的组成。

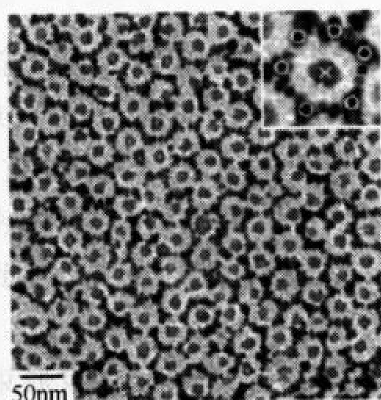


图 8.6 等离子体技术得到的 Fe_2O_3/Au 复合二维阵列[86]

Sohn 等人[86]发展了一种改进的方法，制得了两种金属的有序结构的二维阵列。他们将十二烷基硫醇修饰的 Au 纳米粒子加入到含 $FeCl_3$ 的 PS-b-P2VP 的甲苯溶液中。然后将这一混合溶液沉积在基片上用 O_2 等离子体处理。聚合物和硫醇被完全除去后，TEM 显微图像（图 8.6）上出现了准六角排列的 Fe_2O_3 纳米粒子及周围的 Au 粒子。由于等离子体处理引起的聚合物核面积的缩小以及聚合物的消失，也由于硫醇的消失和 Au 粒子的聚集，Au 纳米粒子并不直接与 Fe_2O_3 纳米粒子相接触。

微乳液技术是制备纳米粒子的重要手段，具有许多优点。微乳液方法与其他方法的结合，不仅为控制粒子形状和结构提供了更多的手段，而且可得到高级的有序阵列结构。

8.4 金属和化合物纳米粒子的制备

自 1982 年 Routnone 等人[87]首先报道了用肼或者氢气还原反胶束溶液水核中的金属盐制备单分散的 Pt、Pd、Rh 和 Ir 的纳米颗粒以来，微乳液技术已

被广泛用来制备金属单质、合金、化合物、无机复合物等纳米粒子。科技期刊上也有大量的相关综述[25~31,34,88]。本节仅就金属和化合物的反胶束合成方法作一简要总结。

8.4.1 金属纳米粒子

金属纳米粒子有 Au、Ag、Cu、Fe、Co、Ni、Pt、Rh、Ir、Pd 等。一般方法是在微乳液的水核中用还原剂还原相应的金属离子来制得。常用的还原剂有 KBH_4、$NaBH_4$、肼和氢气。可以用双微乳液法制备，把金属离子和还原剂分别置于不同的反胶束水核中，混合后反应；也可以用单微乳液法制备，通入氢气或者加入还原剂。对于易被氧化的金属，可用无水反胶束法，如上节所述。另外，还有特殊的制备方法，例如 8.3 节提到的反胶束法和等离子体技术的结合；在下面还会谈到，利用 $Co_2(CO)_8$ 的热分解，可以得到 Co 纳米粒子。

8.4.2 氧化物纳米粒子

氧化物纳米粒子主要有两种制备方法，但均基于水解反应。第一种方法，对于 TiO_2、SiO_2 等，采用单微乳液法，将 $Ti(OC_4H_9)_4$ 或者 $Si(OC_2H_5)_4$ 等有机前体置于油相中。这些分子在油相中向反胶束水核扩散，则反应、成核、生长，在反胶束核中形成纳米粒子。对于 TiO_2，还要高温加热处理，以使其由无定形相向锐钛矿或者金红石型转变。第二种方法，则主要针对其他纳米粒子的制备，例如 ZnO、Fe_2O_3、SnO_2、Al_2O_3、ZrO_2 等。采用双微乳液法，将金属盐和 NaOH 或者氨水分别置于不同的反胶束水核中，混合后水解，生成前体。然后分离、加热处理得到氧化物纳米粒子。另外也有特殊的制备方法，如 8.3 节介绍的与等离子体技术的结合法。另一个特例是 MoS_3 的制备，在 8.2 节中谈到过，由 MoS_4^{2-} 和 H^+ 反应制得。

8.4.3 硫化物、硒化物、碲化物纳米粒子

硫化物纳米粒子一般用双微乳液法制备。将相应的金属盐置于一反胶束水核中；另一种反应物，例如 Na_2S 置于另一反胶束水核中。混合后发生复分解反应，生成相应的硫化物纳米粒子。也可以用单微乳液法制备，将相应的金属离子置于反胶束中，然后通入 H_2S 气体，反应生成化合物。这类化合物包括 ZnS、CdS、CdSe、ZnSe、CdTe、PbS、CuS、Ag_2S 等，具有特殊的光学性质。

8.4.4 卤化物纳米粒子

卤化物纳米粒子包括 AgCl、AgBr 和 AgI。一般将 $AgNO_3$ 置于一反胶束水核中，另一种反应物通常是相应的钠盐，置于另一反胶束水核中。二者混合反应生成卤化物纳米粒子。

8.4.5 含氧酸盐纳米粒子

含氧酸盐纳米粒子，例如 $CaCO_3$、$BaCO_3$、$BaCrO_4$、CuC_2O_4、$BaSO_4$

等，由复分解反应生成。用双微乳液法时，一种反胶束水核中含有相应的金属离子，另一种反胶束水核中含有相应的酸根。混合后，反应生成纳米粒子。对于碳酸盐纳米粒子，也可以用单微乳液法制备，向微乳液中通入 CO_2 即可。

8.4.6 复合氧化物纳米粒子

这类复合氧化物指的是具有明确的化学组成、一般含有两种金属的氧化物（Fe_3O_4 除外）。一般用水解法制备，然后高温处理。

Fe_3O_4 是最为知名的磁性纳米粒子，是一个复合氧化物。一般用双微乳液法制备：一种反胶束中含有 $FeCl_3$ 和 $FeSO_4$，Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 1∶1；另一种反胶束水核中含有 NaOH 或者氨水。二者混合后，反应生成 Fe_3O_4 纳米粒子。但在一种反胶束水核中只包含 Fe^{2+} 时也可以用同样的方法得到 Fe_3O_4 纳米粒子。而且，为了得到纯的 γ-Fe_2O_3，还需要加入另一种含 H_2O_2 的微乳液，以使 Fe^{2+} 完全被氧化[89]。

$MnFe_2O_4$、$CoFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$ 等尖晶石铁酸盐也是重要的磁性材料。也用双微乳液法制备：一份反胶束水核中含有 MSO_4 和 $FeSO_4$，M^{2+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 1∶2；另一份中含有氨水。混合后发生反应，得到相应的铁酸盐[89]。

锶铁氧体 $SrFe_{12}O_{19}$ 和钡铁氧体 $BaFe_{12}O_{19}$ 也是重要的磁性材料。合成时，将 M^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比设为 1∶12，把相应的硝酸盐置于一反胶束水核中，与含有碱的另一反胶束混合，反应生成前体，高温处理后，得到相应的复合氧化物纳米粒子[90]。

$LaNiO_3$、$PbZrO_3$、$BaTiO_3$ 等具有压电及抗铁磁性。$LaNiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 等可在反胶束中先形成相应的草酸盐前体，再经热处理而制得[91,92]。$BaTiO_3$ 等的制备中，先制得相应金属的醇盐，然后将反胶束微乳液倾入，快速搅拌而得[93,94]。该法可以制备 $BaTiO_3$、$SrTiO_3$、$BaZrO_3$、$SrZrO_3$、$CaTiO_3$、$CaZrO_3$ 等，而且前两者可以直接得到，不需要进一步烧结。

$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$ 和 $LiCoO_2$ 在锂离子电池中有重要应用。这些复合氧化物也可以用微乳液法合成。例如，在 $LiMn_2O_4$ 的合成中，先将 Li_2CO_3 和 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$（Li 与 Mn 的摩尔比为 1∶2）溶于稀硝酸，配成该溶液/聚山梨酸酯（Tween 85）/煤油的反胶束溶液，然后将该微乳液滴加到热的煤油中，得到前体。后续处理后得到 $LiMn_2O_4$[95]。

另外，Bi-Sr-Ca-Cu-O 和 Ti-Ba-Ca-Cu-O 是具有高超导温度的超导体系，也可以用微乳液法制备[96]。

8.4.7 水溶性盐的固体纳米粒子

在微乳液中加入水溶性的盐，如 $CaCl_2$、Na_2HPO_4、$Cu(NO_3)_2$ 等，使其分散于水核之内。加热蒸发掉非极性有机溶剂和水，则得到盐/表面活性剂的

复合物。然后将其分散到纯的有机溶剂如正庚烷中，再蒸发掉正庚烷，得到水溶性盐纳米粒子[97]。

用微乳液法制备的纳米粒子种类繁多。难免有遗漏之处。

8.5 复合无机纳米粒子的制备

8.5.1 具有均匀结构的复合氧化物纳米粒子

近来，复合材料在纳米尺度上的结构特点引起了人们浓厚的兴趣，其特殊的物理、化学和机械性质可由微结构的精细变化而得到调节。例如，研究表明调节复合物中的成分组成可以使其机械性质或者催化性质发生变化[98,99]。微乳液法由于易控制所得粒子的大小，在无机复合材料的制备中也获得了广泛应用。首先来看几个具有均匀结构的功能性无机复合物的微乳液法合成的例子。

(1) 具有催化活性的 TiO_2/SiO_2 和 WO_3/ZrO_2 复合纳米粒子的制备

众所周知，TiO_2 具有光催化作用。Anderson 和 Bard[100] 曾报道过用溶胶-凝胶法制备的 SiO_2/TiO_2 中 SiO_2 的嵌入对 TiO_2 光催化性能的影响。对于若丹明-6G 的分解，TiO_2/SiO_2 (30/70) 活性最高，比 Degusse P25 TiO_2 高 3 倍。但用溶胶-凝胶技术得到的 TiO_2/SiO_2 复合物粒度较大。因此，Hong 等人[98]用反胶束技术制得了 TiO_2/SiO_2 复合物，并对其光催化光解对硝基苯酚的行为进行了研究。

TiO_2/SiO_2 复合纳米粒子是在 H_2O/AOT/环己烷反胶束中通过钛酸四异丙酯和 TEOS 的同时水解而制得的。离心分离沉淀后在索氏提取器中用乙醇洗涤，真空干燥后在 300～800℃焙烧。分析结果表明，尽管焙烧温度升高，粒径变大，但是与纯的 TiO_2 相比，TiO_2/SiO_2 (90/10) 复合粒子小得多。从 400℃到 800℃，粒径由 6nm 增加到 14nm。温度高于 400℃时，纯 TiO_2 与复合粒子均由开始时的无定形转化为锐钛矿相。高于 700℃时，纯 TiO_2 向金红石相转变；但是复合粒子由于无定形 SiO_2 的存在，阻止了进一步相变的发生，具有高的热稳定性。随复合粒子中 SiO_2 含量的增加，最终粒径降低。当比例为 70/30 时，最终粒径仅为 4nm。对对硝基苯酚的光解表明，比例为 90/10 的纳米粒子具有最高的光催化活性。SiO_2 在 TiO_2 中的均匀分散，有效地提高了光催化性能。

Sun 等人[99]则用反胶束法，使 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$ 同时在 H_2O/AOT/异辛烷微乳液中水解，得到了 WO_3/ZrO_2 纳米粒子。为了防止焙烧过程中粒子的聚结，用 γ-Al_2O_3 担载之。真空干燥后于 650℃焙烧，得最终产物。ZrO_2 是烷基化的高效催化剂。而四方相的 ZrO_2(t-ZrO_2) 对于催化活性和选择性至关重要[101]。研究发现 WO_3 能稳定 t-ZrO_2，防止其向单斜

相 m-ZrO_2 转变[102]。因此，WO_3/ZrO_2 对烷基化反应具有较高的催化活性和较好的选择性。该复合物已经用溶胶-凝胶法、共沉淀法以及水热合成法制备，但是难以控制粒度。Sun 等人首次运用反胶束技术制备了这一催化剂，并应用于丙烯/异丙烷烷基化反应中。

他们的结果表明，复合粒子的粒径随反胶束中水含量的增加而增大。与纯的 ZrO_2 以及用其他方法制得的复合粒子相比，650℃处理后，用微乳液法制得的复合物中 t-ZrO_2 含量最高。这是由于在微乳液法合成中，在水池内的均匀混合易使 W-O-Zr 键形成。因此，这种 WO_3/ZrO_2 催化性能最好。

(2) 性能优良的刚玉的制备

Al_2O_3 是一类重要的陶瓷材料，其性质取决于其微结构。一般制备方法中，若将初始的介稳相转化为热力学稳定的 α 相（刚玉），需高温处理。而这会导致产生大量的互联孔结构。至少需 600℃处理才可以消除这些微结构。但若在制备过程中加入与热力学稳定的相结构等价的晶种，则也可以防止这种结构的产生。α-Fe_2O_3（赤铁矿）便可作为晶种。有人用溶胶-凝胶法制得了 Fe_2O_3/Al_2O_3 复合物[103]。但耗时长，而且 Fe_2O_3 的初始含量最多只可达 4 %（质量分数)。因此，Tartaj 等人[104]在油包水微乳液中通过 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的同时水解制备了含较高 Fe_2O_3 量的复合物。

结果表明，在 α-Fe_2O_3 含量高达 16%（质量分数）时，仍可形成组成均匀的复合物。加热处理时，形成了 α-Fe_2O_3 和 α-Al_2O_3。α-Fe_2O_3 的存在引入了成核点，降低了 α-Al_2O_3 的成核势垒，有利于稳定的 α-Al_2O_3 核的形成。进一步升温，Al^{3+} 被 Fe^{3+} 所取代，Fe^{3+} 随机分布在刚玉结构中。1400℃处理后的含不同 Fe_2O_3 量的样品的 TEM 显微图像表明，纯的 α-Al_2O_3 为蠕虫状的粒状结构，保留了高的孔隙率；含质量分数为 4% Fe_2O_3 的样品则形成了具有等轴晶粒和平面晶粒的均匀粒状结构，微结构致密，孔隙率极低。

(3) 反胶束法形成的复合 SiO_2/氧化铜纳米粒子

Zhang 等人[105]用混合阴离子表面活性剂形成的反胶束制得了粒径为 20～50nm、具有直径为 3～6nm 的介孔结构的 SiO_2/CuO 复合纳米粒子。先制得两种微乳液：Na_2SiO_3 和 SDS 的水溶液/AOT/环己烷、$Cu(NO_3)_2$ 和 SDS 的水溶液/AOT/环己烷。将这两种微乳液混合，反应后离心分离，在索氏提取器中用乙醇洗涤，100℃下干燥。研究表明，形成了组成均匀的复合体系，由 SiO_2、CuO、Cu_2O 和 $CuSiO_3$ 组成。复合物为球形纳米粒子，粒径与初始微乳液的组成有关。这种复合物由部分结晶的纳米粒子和无定形物组成，而且复合物中形成了介孔。借助于微乳液法，得到了这种有趣的纳米粒子中含有介孔的结构。一般而言，介孔结构，如 MCM-41，是在表面活性剂胶束作为模

板时形成的。作者认为，形成机制仍不清楚，这是由于微乳液中存在两种表面活性剂，SDS 的量相对于 AOT 来讲较低，而且与反应物一起先形成水溶液，因此，可能是在较大的 AOT 反胶束水核中形成了 SDS 的正常胶束，两方面的诱导导致了该结构的形成。

8.5.2 具有核/壳结构的无机复合物

前面谈到了用等离子体处理无机物/聚合物复合体系时可得到纳米粒子的核/壳结构。这里介绍在反胶束微乳液中直接生成的纳米粒子的核/壳结构。

(1) 以 Au 为壳的磁性纳米结构

信息技术的进一步发展受到信息存储器件存储能力的限制。这些器件利用了诸多铁磁性材料。因此，磁性材料的进一步发展是解决这个问题的关键。另外，增加存储密度必须更严格地控制磁性材料的形貌，并大大降低其尺寸。这就需要纳米技术进行加工。

传统的磁性材料，如第ⅢV族元素，在空气中易被氧化。而且，随粒度的降低，粒子的反应性更强，磁性质受到极大影响。因此需要做钝化处理。金，由于其化学稳定性，而且对磁性材料的性质没有影响，故成为磁性纳米粒子的优良的外壳材料。

这种核/壳结构的反胶束合成法被称为连续合成法：先在反胶束中通过还原法制备出作为内核的金属纳米粒子，反应完成后，加入作为外壳的材料的前体 $HAuCl_4$，继续还原，则形成的 Au 包裹在内核上，形成核/壳结构。反应过程中，注意增加水对表面活性剂的摩尔比以使第二次还原时水池的直径变大一些。

O' Connor 等人[106~109]运用该法制备了 Fe/Au、FePt/Au、Fe_2Pt/Au、Co/Au、CoPt/Au、$CoPt_3$/Au 等核/壳型磁性纳米粒子和 Au/Fe/Au 洋葱型磁性纳米粒子，发现 Au 壳的厚度在误差范围内对内核的磁性没有影响。另外还对洋葱型粒子中 Fe 薄层的磁性与 Fe/Au 核/壳结构中 Fe 核的磁性作了比较研究。Carpenter[110]和 Yamamoto[111]也作了类似工作。

若在合成过程中将两种金属盐同时加入到反胶束中，而不是使用连续加料法，则会形成合金而非核/壳结构。但在某些情况下，由于金属成核或者生长速度不同，则导致产生“准核/壳结构”。Wu 等人[112]使 $HAuCl_4$ 和 H_2PdCl_4 同时在 H_2O/AOT/异辛烷中被肼还原，形成了平均粒径为 3nm 的双金属纳米粒子。XPS 表明，Pd 原子明显在粒子的外层富集，而 Au 原子则在内核中有较高浓度。这是由于大多数组分在成核前被还原，而 Au 的成核速度要比 Pd 的快得多。这样就形成了“准核/壳结构”。

(2) 以 SiO_2 为外壳的复合纳米结构

合成这种非均匀的核/壳结构的目的在于保护均匀的内核粒子不受环境的影响，而且改进内核粒子的物理化学性质。用 SiO_2 外壳作为稳定保护层具有许多优点[113]。与聚合物保护层不同，若用于生物过程的探测，则不会受微生物的侵入，而且不会随 pH 的变化而膨胀。SiO_2 是化学惰性的，因此不会影响在内核表面上发生的氧化还原反应。SiO_2 是光学透明的，而且在化学反应中可以防止聚结，这样可以得到高浓度的纳米半导体的分散体。最后，SiO_2 壳层易于合成。

Prasad 等人[113]用反胶束法将图 8.7 所示的双光子有机染料封装在 SiO_2 纳米罩中。嵌入到无机基质中的染料分子在固态激光器件、非线性光学材料以及光学记忆器件中有重要应用。双光子过程对于光学数据存储、双光子激光扫描显微镜等甚为重要。由于染料分子是疏水的，他们首先通过有机合成在上面加了一个—SH 基。利用—SH 与 ZnS 之间的相互作用，将其加入到已有 ZnS 纳米粒子形成的 $H_2O/Zn(AOT)_2$/异辛烷反胶束溶液中，则染料分子被结合在 ZnS 纳米粒子上。最后加入 TEOS，使其水解形成染料分子被封装的核/壳结构。形成过程如图 8.8 所示。通过改变实验条件，可以调控粒子大小和形状。由于 ZnS/染料/SiO_2 结构的形成，染料可以在水中分散，而且提高了发光寿命、发光效率和光稳定性。随 SiO_2 层厚度的增加而更加稳定。

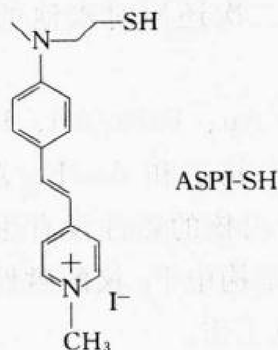


图 8.7 双光子染料的分子结构[113]

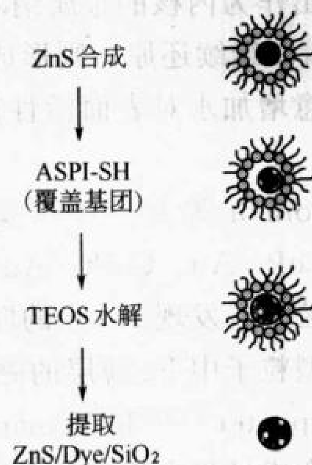


图 8.8 复合纳米结构的形成[113]

磁性材料不但可与 Au 形成核/壳结构，也可以和 SiO_2 形成这类结构。Tan 等人[114]用连续合成法，首先在反胶束中形成 Fe_3O_4 纳米粒子，再在反胶束中利用 TEOS 的水解形成了 Fe_3O_4/SiO_2 的核/壳纳米粒子。形成的纳米粒子极小（<5nm），粒度分布均匀，其磁性质接近于纯的超顺磁性材料。SiO_2 涂层对核的磁性质没有影响。而且，SiO_2 表面还可被生物分子，如酶、抗体、蛋白质以及糖所包埋，这不仅使其在磁记录、磁感应器和新型存储材料中得到

应用，还可用于生物过程、生物分子的分离技术和生物传感器技术。除了 Fe_3O_4，铁酸盐，例如 $ZnFe_2O_4$[115]、$CoFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$[116] 等也可以通过反胶束中 TEOS 的水解形成以 SiO_2 为外壳的相应的核/壳结构。

另外，金属也可以与 SiO_2 形成核/壳纳米粒子。Kishida 等人[117]用连续反胶束合成法得到了 Rh/SiO_2 复合纳米粒子。

(3) 以其他氧化物为外壳的核/壳纳米粒子

O' Connor 等人[89]通过反胶束中的连续合成法，将 γ-Fe_2O_3、Fe_3O_4、$MnFe_2O_4$ 以及 $CoFe_2O_4$ 包裹在 MnO 外壳内。当作为内核的磁性纳米粒子形成后，在微乳液中用肼还原 $KMnO_4$ 以形成 MnO 外壳。

Wang 等人[118]则在一种新型的“反胶束”体系中通过改变实验条件控制 Cu^{2+} 的还原得到了组成可控的 Cu/Cu_2O 核/壳结构。这种新型微乳液由 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 的饱和水溶液、异丙醇和聚乙烯醇（PVA）构成。水和异丙醇是互溶的。但是，$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 的饱和水溶液与异丙醇却不互溶。因此，二者混合后，剧烈搅拌下，形成了盐水溶液的水池在异丙醇中高度分散的体系。加入 PVA 水溶液后，则水池受 PVA 的保护而稳定，形成了均匀的“反胶束”。加入 KBH_4 粉末，发生还原反应。Cu^{2+} 在体相水溶液中得到的是 Cu 和 Cu_2O 的混合物。通过调节异丙醇对水的体积比，可以调节水池大小，进而调节产物中 Cu 和 Cu_2O 的比例。体积比越大，水含量越低，Cu_2O 的生成量越少。XPS 谱图中只给出了 Cu_2O 的信息，说明 Cu_2O 处于外层，Cu 处于内核，形成了组成可控的核/壳型复合结构。

下面所举一例更有意思[119]。通过反胶束法形成的 TiO_2 外壳，居然把 Au 纳米粒子自组织形成的三维组合体包裹起来。首先在对硫醇基苯酚（PMP）存在下在甲醇中通过 $NaBH_4$ 还原 $AuCl_4^-$ 形成表面修饰有 PMP 的粒径为 1.8nm 的 Au 粒子。当把这种粒子的浓的 THF 分散体系加入到环己烷中时，由于粒子在环己烷中不溶，则在混合体系中形成球状聚集体。这种聚集体很不稳定。当将其 THF 分散体系加到 H_2O/AOT/环己烷反胶束溶液中时，调节 w，粒子可在反胶束水池中形成三维聚集体，整个分散体系均匀，但只能维持很短的时间。于是，将钛酸四丁酯的环己烷溶液加入，使之水解，在 Au 纳米粒子的三维聚集体外面形成 TiO_2 壳层。形成的 TiO_2 壳层均匀，厚为 5nm。这种分散体系相当稳定。由于 Au 纳米粒子外面覆盖了一层 PMP 的单层膜，因此其吸收不受聚集和 TiO_2 层的影响。由此可见，壳层还可以用来稳定纳米粒子的有序结构。

8.5.3 发光无机复合结构

半导体纳米粒子具有异常的光学性质。1994 年 Bhargava[120,121] 首次报道

了在 ZnS：Mn^{2+} 纳米粒子中的 585nm（Mn^{2+} 的 $^4T_1$-$^6A_1$ 跃迁）较高的发光效率及寿命缩短了 5 个数量级等现象。但是，也有报道说，ZnS：Mn^{2+} 纳米晶的发光寿命并没有缩短[122,123]，Mn^{2+} 的发光寿命仍具有“正常”的毫秒量级。所有这些现象，引起了人们对无机掺杂微粒中杂质离子与基质之间相互作用的研究兴趣。ZnS：Cu^{2+} 材料具有优越的直流电致发光性能，其光致和电致发光已被充分研究。张韵慧等人[124,125]用反胶束法分别制备了 ZnS：Mn^{2+} 和 ZnS：Cu^{2+} 的纳米晶，并研究了其发光性能。ZnS：Mn^{2+} 复合粒子粒径为 3～5nm，具有体相 ZnS 的晶体结构。其激发光谱蓝移，发射光谱红移。ZnS：Cu^{2+} 复合粒子粒径也为 3～5nm，立方晶型。由于量子尺寸效应的存在，吸收峰和激发峰蓝移。发射光谱表明，Cu^{2+} 进入到 ZnS 基质的 Zn^{2+} 格位上，并作为绿色发光中心。

Xu 等人[126]则将反胶束法与水热合成法相结合，得到了粒度为 3～18nm 的 ZnS：Mn^{2+} 复合纳米粒子。与用传统的水溶液法制得的 Mn 掺杂的 ZnS 材料相比，反胶束中得到的纳米粒子的光致发光性能显著增强。反胶束/水热合成法得到的纳米粒子的发光强度增大了 60 倍。粒度降低所导致的发光强度的增强可归因于：①纳米粒子吸附表面活性剂所导致的表面钝化；②具有立方 Zinc Blind（闪锌矿）结构的 Sphalerite（晶格结构中含有 Cd、Fe 或 Mn 离子的闪锌矿型结构）的形成；③Mn^{2+} 迁移到 ZnS 格位，生成了部分 MnS。

稀土离子具有优良的发光性能。那么，无机复合体系中稀土离子的发光会受到量子尺寸效应的影响吗？Bol 等人[127]探讨了这个问题。他们系统总结了稀土无机复合体系发光的研究工作，认为像 Y_2O_3、YVO_4 和 Gd_2O_3 等，由于激子 Bohr 半径太小，故不能期望有量子尺寸效应。而Ⅱ-Ⅵ半导体的激子 Bohr 半径较大，如 CdS 为 2.5nm，故当纳米粒子的粒径为 2.5nm 或者更小时，会有显著的量子限域效应。但是，RE^{3+} 离子能有效地嵌入到 ZnS、CdS 中吗？曾有报道指出，ZnS：Tb^{3+} 纳米晶中，Tb^{3+} 的发光寿命从毫秒级缩短到纳秒级[128]。但 RE^{3+} 离子嵌入到 ZnS 中受到以下不利因素的影响：①Zn^{2+}、RE^{3+} 离子半径相差大；②价态不同；③化学性质不同。

Bol 等人在 H_2O/壬基酚聚氧乙烯（9）醚（NP-9）/石油醚反胶束中分别加入 $ZnCl_2$（或者 $CdCl_2$）/$EuCl_3 \cdot xH_2O$ 和 Na_2S 反胶束溶液混合后，得到了 ZnS：Eu 或者 CdS：Eu 纳米粒子，并用水热方法处理；用传统的沉淀法和有机金属法制得了 ZnS：Tb 纳米粒子。通过对发光性质的深入研究，发现 RE^{3+} 与基质之间并不存在能量转移现象。因此，RE^{3+} 离子在目前的合成条件下，包括反胶束法，难以嵌入到 ZnS 或者 CdS 中，而被结合在纳米粒子的表面。实际上，高温下合成的样品可以将 RE^{3+} 嵌入到 ZnS 中。由此可见，尽管

反胶束法有许多优点，但并不能期望用该法可得到所有想要的结构。每种方法都有局限性。

8.6 无机/聚合物复合纳米粒子的制备

无机纳米粒子/聚合物的复合粒子具有新的特性和用途。例如，聚合物外壳可以使被封装在其内的粒子不发生聚集，从而保持其粒度和粒度分布。聚合物外壳可以被修饰，从而使半导体或磁性纳米粒子可被分散在油相或者水相中。一些磁性纳米粒子在核磁共振成像技术中有重要应用。用聚合物封装则可以提高其生物相容性。金属或者半导体纳米粒子/聚合物的复合物具有新的光学性质，如非线性光学，若粒子与聚合物之间有电荷转移相互作用，则会发生协同效应，从而大大提高非线性极化率。而磁性纳米粒子与导电聚合物形成的复合粒子则具有独特的磁学、电子和光学性质。当然，之所以用聚合物而不是其他有机分子与无机纳米粒子形成复合物，还在于聚合物强度高、可加工性能好。

用反胶束法可以将无机纳米粒子和聚合物结合成复合物。具体来讲，有两种方法：第一种方法是向含有纳米粒子的反胶束体系中加入单体和引发剂（有时也加入稳定剂，而单体也常常被用作反胶束的表面活性剂或者连续相），引发聚合，或者直接加入聚合物进行原位复合；第二种方法则是由聚合物首先形成反胶束或者“类反胶束”（二者的共性是都有一个极性核），然后在其极性核内，所包含的无机组分发生反应形成纳米粒子而得到无机粒子/聚合物复合粒子。

8.6.1 原位聚合复合法

原位聚合复合法又可以进一步分为一步法和两步法两种[27]。一步法是指用反胶束法制备纳米粒子，然后在该反胶束体系中进行聚合物的原位复合来制备复合材料。一步法实现了原材料-纳米粒子-复合材料的一体化制备，所得到的产物具有很窄的粒径分布。

Chu 等人[129]用 H_2O/AOT/甲苯反胶束法制得了 Fe_3O_4 纳米粒子，然后按一定比例加入单体甲基丙烯酸（MAA）和羟乙基甲基丙烯酸酯（HEMA）、交联剂以及引发剂进行聚合得到了纳米 Fe_3O_4/PMAA-PHEMA 复合粒子。所得 Fe_3O_4 的平均粒径为 7.3nm。通过调节实验条件，复合粒子的粒径可控制在 80～320nm。在同一微乳液中合成了具有超顺磁性的核和 PMAA-PHEMA 无规聚合物外壳的复合粒子，改进了粒子结构和粒度分布。

Hirai 等人[130]先在 H_2O-异丙醇/十二烷基对乙烯苯基二甲基氯化铵（CVDAC）/甲苯反胶束体系中使相应的金属离子与通入的 H_2S 气体反应得到

了 CdS 和 CdS-ZnS 纳米粒子。由于乙烯基的存在，CVDAC 可发生聚合。用加入引发剂 AIBN 后加热以及用 2 kW Xe 灯照射的办法，分别使 CVDAC 聚合得到半导体纳米粒子/聚合物的复合物。自由基聚合得到的复合物中，CdS 的尺寸由初始的 4.8nm 增大到 5.5nm，但仍保持了量子尺寸效应。为了消除自由基聚合过程中加热引起的粒径变化，采用了光聚合。光聚合得到的 CdS-PCV 复合物中，CdS 的粒径为 4.9nm。通过这一方法，还可以把 CdS-ZnS、Au 等粒子包封在聚合物中。在该例中，形成纳米粒子时与反胶束的表面活性剂直接聚合。

Chan 等人则利用另一种方法一步实现了无机粒子/聚合物纳米复合物的制备[131]。他们将 $BaCl_2$-苯胺-HCl-H_2O/NP-5/石油醚的反胶束溶液与 H_2SO_4-$K_2S_2O_8$-H_2O/NP-5/石油醚反胶束溶液混合，制得了 $BaSO_4$/聚苯胺（PANI）复合纳米粒子。当二者混合后，$BaSO_4$ 立即形成，而 PANI 则稍后形成，这一“时间差”，使得在同一体系中一步制得了复合物。粒径为 10～20nm，随实验条件的变化而不同。复合物的电导率随 PANI 相对含量的增加而增加。

Mackay 等人[132]用以甲基丙烯酸甲酯（MMA）为油相的反胶束制备 CdS 纳米粒子，然后引发 MMA 聚合，形成 CdS/PMMA 复合粒子。用不可聚合的 AOT 作表面活性剂时，得到不透明的复合物，其中 CdS 纳米粒子形成粒度达 20～80nm的聚集体；而用可聚合的表面活性剂二（十二烷基）二甲基丙烯酸铵（DDAMA）代替 AOT 时，则 MMA/DDAMA 共聚得到了透明的 CdS/聚合物纳米复合物。在该方法中，聚合反应发生在油相或者油相/表面活性剂之间。

Banerjee 等人[133]则将聚合物的饱和溶液加入到大量的含纳米铁氧体的 AOT 反胶束中，得到了 0.1～1μm 的铁氧体/聚合物复合粒子。该方法直接利用了聚合物与纳米粒子之间的相互作用而不经过聚合步骤。

所谓两步法，指预先制备好纳米粒子，然后分散在反胶束溶液中进行聚合物的原位复合的方法。该方法中的纳米粒子可以是用反胶束法制备的，也可以是其他方法制备的。不过都是先分离出来，再经过重新分散。

Chu 等人[129]也通过两步法得到了 Fe_3O_4/PMAA-PHEMA 的复合粒子。先在 H_2O/AOT/甲苯中制备了 Fe_3O_4 纳米粒子，分离后重新分散在乙酸乙酯中形成悬浮液，然后加入到 MMA、HEMA、交联剂、AOT 和甲苯形成的反胶束溶液中，加入引发剂使之聚合。与前面所述的一步法相比，所得粒子为抗磁性的，粒度分布较宽。

8.6.2 原位形成无机粒子复合法

双亲嵌段共聚物可在有机溶剂中形成反胶束，其壳由疏水嵌段构成，其核



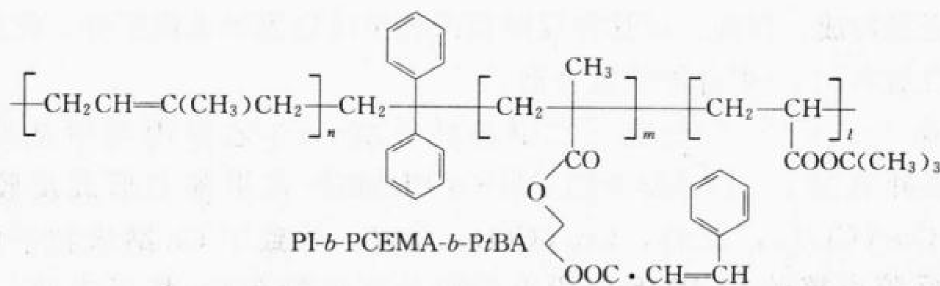


图 8.9　嵌段共聚物分子结构[140]

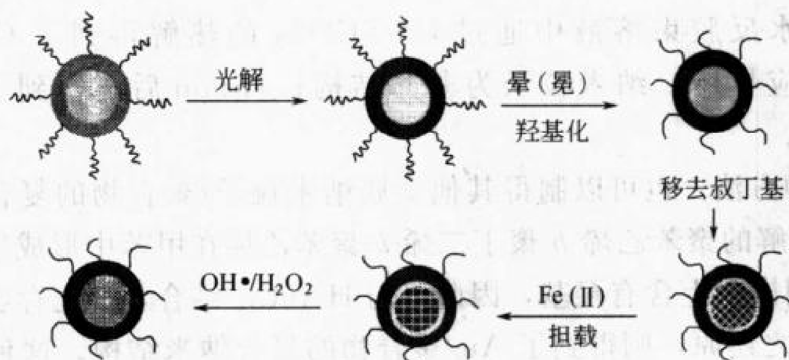


图 8.10　可在水中分散的磁性纳米粒子的制备过程示意[140]

8.7　小　结

反胶束微乳液法是一种有效地制备纳米粒子的胶体化学方法。反应在反胶束所提供的微环境中进行，条件温和，操作简单。可以制备金属、化合物、无机复合物以及无机/聚合物复合粒子等；可以得到结构均匀的复合粒子，也可以制得核/壳型的结构。粒子的大小和粒径可以通过改变实验条件而加以控制。新型微乳液法以及与其他实验手段的结合大大拓宽了该方法的应用范围，不但可以制得各种纳米粒子结构，而且可以得到高级的阵列结构。反胶束微乳液法正在纳米材料学、纳米化学等方面得到越来越重要的应用。

参　考　文　献

1　O' Driscoll B M D, Gentle I R. Langmuir, 2002, 18: 6391
2　Cason J P, Miller M E, Thompson J B, Roberts C B. J Phys Chem B, 2001, 105: 2297
3　Quinlan F T, Kuther J, Tremel W, Knoll W, Risbud S, Stroeve P. Langmuir, 2000, 16: 4049
4　Yu Y Y, Chang S S, Lee C L, wang C R C. J Phys Chem B, 1997, 101: 1588
5　Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Chem Commun, 2001, 617
6　Hu J, Li L, Yang W, Manna L, wang L, Alivisatos AP. Science, 2001, 292: 2060
7　Cordente N, Respaud M, Senocq F, Casanove M J, Amiens C, Chaudret B. Nano Lett, 2001, 1: 565

8 Puntes V F, Kroshnan K M, Alivisatos A P. Science, 2001, 291: 2115
9 Takasu Y. Zhang X G, Minoura S, Murakami Y. Appl Surf Sci, 1997, 121/122: 596
10 Maillard M, Giorgio S, Pileni M P. Adv Mater, 2002, 14: 1084
11 Muster J, Kim G T, Krstic V, Park J G, Park Y W, Roth S, Burghard M. Adv Mater, 2000, 12: 420
12 Duan X F, Lieber C M. J Am Chem Soc, 2000, 122: 188
13 Pan Z W, Dai Z R, wang Z L. Science, 2001, 291: 1947
14 Lisiecki I, Pileni M P. J Am Chem Soc, 1993, 115: 3887
15 Tanori J, Pileni M P. Langmuir, 1997, 13: 639
16 Chiang C-L. J Colloid Interface Sci, 2000, 230: 60
17 Chiang C-L. J Colloid Interface Sci, 2001, 239: 334
18 Neuman R D, Ibrahim T H. Langmuir, 1999, 15: 10
19 Qi L, Ma J, Cheng H, Zhao Z. Colloids Surf A, 1996, 108: 117
20 Bagwe R P, Khilar K C. Langmuir, 1997, 13: 6432
21 Nad S, Sharma P, Roy I, Matra A. J Colloid Interface Sci, 2003, 264: 89
22 Ni X-M, Su X-B, Yang Z-P, Zhang H-G. J Cryst Growth, 2003, 252: 612
23 Wu Q, Zheng N, Ding Y, Li Y. Inorg Chem Commun, 2002, 5: 671
24 Li M, Mann S. Langmuir, 2000, 16: 7088
25 杨光成，丁建东，宋洪昌. 淮海工学院学报，2001，40（2）：27
26 陈文君，李千佐，周国伟，陈华，韩君颜. 日用化学工业，2003，32（2）：57
27 苏良碧，官建国. 化工新型材料，2002，30（9）：17
28 徐冬梅，张可达，王平，朱秀林. 化学研究与应用，2002，14（5）：501
29 陈守刚，尹衍升. 现代化工，2002，22（10）：59
30 阎建辉，黄可龙，戴潇燕. 精细化工中间体，2003，33（3）：4
31 李成海，周立亚，龚福忠. 广西化工，2000，29（3）：16
32 Lisiecki I, Pileni M P. J Phys Chem, 1995, 99: 5077
33 Lisiecki I, Bjorling M, Motte L, Ninham B, Pileni M P. Langmuir, 1995, 11: 2385
34 Pileni M P. Langmuir, 1997, 13: 3266
35 Qiu S, Dong J, Chen G. J Colloid Interface Sci, 1999, 216: 230
36 Zhang R, Liu J, Han B, He J, Liu Z, Zhang J. Langmuir, 2003, 19: 8611
37 Motte L, Petit C, Boulanger L, Lixon P, Pileni M P. Langmuir, 1992, 8: 1049
38 Curri M L, Agostiano A, Manna L, Monica M D, Catalano M, Chiavarone L, Spagnolo V, Lugara M. J Phys Chem B, 2000, 104: 8391
39 Boakye E, Radovic L R, Osseo-Asare K. J Colloid Interface Sci, 1994, 163: 120
40 Arriagada F J, Osseo-Asare K. J Colloid Interface Sci, 1999, 211: 210
41 Bagwe R P, Khilar K C. Langmuir, 2000, 16: 905
42 Althues H, Kaskel S. Langmuir, 2002, 18: 7428
43 Liu C, Zou B, Rondinone A J, Zhang Z J. J Phys Chem B, 2000, 104: 1142
44 Liu C, Zhang Z J. Chem Mater, 2001, 13: 2092
45 Lin X M, Sorensen C M, klabunde K L, Hadjipanayis C C. Langmuir, 1998, 14: 7140
46 Mori Y, Okastu Y, Tsujimoto Y. J Nanoparticle Res, 2001, 3: 219
47 Tamura S, Takeuchi K, Mao G, Csencsits R, Fan L, Otomo T, Saboungi M-L. J Electranal Chem, 2003, 559: 103
48 Monnoyer P, Fonseca A. Nagy J B. Colloids Surf A, 1995, 100: 233
49 Natarajan U, Handique K, Mehra A, Bellare J R, Khilar K C. Langmuir, 1996, 12: 2670

50 Tojo C, Blanco M C, Rivadulla F, Lopez-Quintela M A. Langmuir, 1997, 13: 1970
51 Rondinone A J, Samia A C S, Zhang Z J. J Phys Chem B, 2000, 104: 7919
52 Bandyopadhyaya R, Kumar R, Gandhi K S. Langmuir, 2000, 16: 7139
53 Singh R, Durairaj M R, Kumar S. Langmuir, 2003, 19: 6317
54 Wilcoxon J P, Williamson R L, Baughman R J. J Chem Phys, 1993, 98: 9933
55 Martino A, Wilcoxon J P, Kawola J. Energy Fuels, 1994, 8: 1289
56 Martino A, Stoker M, Hicks M, Bartholomev C H, Sault A G, Kawola J S. Appl Catal A, 1997, 161: 235
57 Wilcoxon J P, Prevencio P P. J Phys Chem B, 1999, 103: 9809
58 Calendra P, Longo A, Marciano V, Liveri V T. J Phys Chem B, 2003, 107: 6724
59 Calandra P, Longo A, Liveri V T. J Phys Chem B, 2003, 107: 25
60 D' Aprano A, Pinio F, Liveri V T. J Solution Chem, 1991, 20 (3): 301
61 Johansson K P, Marchetti A P, McLendon G L. J Phys Chem, 1992, 96: 2873
62 Matson D W, Fulton J L, Smith R D. Mater Lett, 1987, 6: 31
63 Cason J P, Khambaswadkar K, Roberts C B. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 4749
64 Cason J P, Roberts C B. J Phys Chem B, 2000, 104: 1217
65 Chattopadhyay P, Gupta R B. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 465
66 Mcleod M C, McHenry R S, Beckman E J, Roberts C B. J Phys Chem B, 2003, 107: 2693
67 McFann G J, Johnston K P. Langmuir, 1993, 9: 2942
68 Sun Y P, Rollins H W, Guduru R. Chem Mater, 1999, 11: 7
69 Sun Y P, Riggs J E, Rollins H W, Guduru R. J Phys Chem, 1999, 103: 77
70 Sun Y-P, Guduru R, Liu F, whiteside T. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 4663
71 Sun Y-P, Atorngitjawat P, Meziani M J. Langmuir, 2001, 17: 5707
72 Zhang J L, Han B X, Liu J C, Zhang X G, He J, Liu Z M. Chem Commun, 2001, 2724
73 Zhang J, Han B, liu J, Zhang X, He J, Liu Z, Jiang T, Yang G. Chem Eur J, 2002, 8: 3879
74 Zhang R, Liu J, He J, Han B, Wu W, Jiang T, Liu Z, Du J. Chem Eur J, 2003, 9: 2167
75 Hiari M, Kawai-Hirai R, Yabuki S, Takizawa T, Hirai T, Kobayashi K, Ameniya Y, Oya M. J Phys Chem, 1995, 99: 6652
76 Liu J C, Han B X, Zhang J L, Li G Z, Zhang X G, wang J, Dong B Z. Chem Eur J, 2002, 8: 1356
77 Zhang J, Han B, Liu M, Liu D, Dong Z, Liu J, Li D, wang J, Dong B, Zhao H, Rong L. J Phys Chem B, 2003, 107: 3679
78 Apatz J, Mobmer S, Moller M, Kocher M, Neher D, wegner G. Adv Mater, 1998, 10: 473
79 Wu M, Long J, Huang A, Luo Y, Feng S, Xu R. Langmuir, 1999, 15: 8822
80 Liu J, Lin Y, Liu P, Meziani M J, Allard L F, Sun Y-P. J Am Chem Soc, 2002, 124: 11514
81 Martin J E, Wilcoxon J P, Odinek J, Provencio P. J Phys Chem B, 2000, 104: 9475
82 Kastle G, Boyan H-G, Weigl F, Lengl G, Herzog T, Ziemann P, Riethmuller S, Mayer O, Hartmann C, Spatz J P, Moller M, Ozawa M, Banhart F, Garnier M G, Oelhafen P. Adv Funct Mater, 2003, 13: 853
83 Cuenya B R, Baeck S-H, Jaramillo T F, McFarland E W. J Am Chem Soc, 2003, 125: 12928
84 Jaramillo T F, Baeck S-H, Cuenya B R, McFarland E W. J Am Chem Soc, 2003, 125: 7148
85 Boyen H-G, Kastle G, Zurn K, Herzog T, Weigl F, Ziemann P, Mayer O, Jerome C, Moller M, Spatz J P, Garnier M G, Oelhafen P. Adv Funct Mater, 2003, 13, 359
86 Sohn B-H, Choi J-M, Yoo S I, Yun S-H, Zin W-C, Jung J C, Kanehara M, Hirata T, Teranishi T. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6368
87 Boutonne M, Kizling J, Stenins P. Colloids Surf, 1982, 5: 209

88 Pileni M P. J Phys Chem, 1993, 97: 6961
89 O' Connor C J, Seip C T, Carpenter E E, Li S, John V T. NanoStructured Mater, 1999, 12: 65
90 Palla B J, Shah D O, Garcia-Casillas P, Matutes-Aquino J. J Nanoparticle Res, 1999, 1: 215
91 Gan L M, Chan H S O, Zhang L H, Chew C H, Loo B H. Mater Chem Phys, 1994, 37: 263
92 Feng Y, Wang J, Ng S-C, Gan L M, Chew C-H. Ceramics Inter, 1998, 24: 507
93 Herrig H, Hempelmann R. NanoStructured Mater, 1997, 9: 241
94 Herrig H, Hempelmann R. Mater Lett, 1996, 27: 287
95 Hwang K-T, Um W-S, Lee H-S, Song J-K, Chung K-W. J Power Sources, 1998, 74: 169
96 崔正刚，殷福珊. 微乳化技术及应用. 北京：中国轻工业出版社，1999. 377～378, 414～420
97 Marciano V, Minore A, Liveri V T. Colloid Polym Sci, 2000, 278: 250
98 Hong S S, Lee M S, Park S S, Lee G- D. Catal Today, 2003, 87: 99
99 Sun W, Xu L, Chu Y, Shi W. J Colloid Interface Sci, 2003, 266: 99
100 Anderson C, Bard A J. J Phys Chem, 1995, 99: 9882
101 Srinivasan R. Catal Lett, 1992, 14: 165
102 Scheithauer M, Grasclli R K, Knozinger H. Langmuir, 1998, 14: 3019
103 McArdle J L, Messing G L. Adv Ceram Mater, 1988, 3: 387
104 Tartaj P, Tartaj J. Chem Mater, 2002, 14: 536
105 Zhang K, Chew C H, Xu G Q, Wang J, Gan L M. Langmuir, 1999, 15: 3056
106 O' Connor C J, Kolesnichenko V, Carpenter E, Sangregorio C, Zhou W, Kumbhar A, Sims J, Agnoli F. Syn Metal, 2001, 122: 547
107 O' Connor C J, Sims J A, Kumbhar A, Kolesnichenko V L, Zhou W L, Wiemann J A. J Mag Mag Mater, 2001, 226～230: 1915
108 Lin J , Zhou W, Kumbhar A, Wiemann J, Fang J, Carpenter E E, O' Connor C J. J Solid State Chem, 2001, 159: 26
109 Carpenter E E, Kumbhar A, Wiemann J A, Srikanth H, Wiggins J, Zhou W, O' Connor C J. Mater Sci Eng A, 2000, 286: 81
110 Carpenter E E. J Mag Mag Mater, 2001, 225: 17
111 Kinoshita T, Seino S, Okitsu K, Nakayama T, Nakagawa T, Yamamoto T A. J Alloys Compd, 2003, 359: 46
112 Wu M-L, Chen D-H, Huang T-C. Langmuir, 2001, 17: 3877
113 Lal M, Levy L, Kim K S, He G S, Wang X, Min Y H, Pakatchi S, Prasad P N. Chem Mater, 2000, 12: 2632
114 Santra S, Tapec R, Theodoropoulou N, Dobson J, Hebard A, Tan W. Langmuir, 2001, 17: 2900
115 Grasset F, Labhsetwar N, Li D, Park D C, Saito N, Haneda H, Cador D, Roisnel T, Mornet S, Duguet E, Portier J, Etourneau J. Langmuir, 2002, 18: 8209
116 Vestal C R, Zhang Z J. Nano Lett, 2003, 3: 1739
117 Kishida M, Tago T, Hatsuta T, Wakabayashi K. Chem Lett, 2000, 1108
118 Wang C Y, Zhou Y, Chen Z Y, Cheng B, Liu H J, Mo X. J Colloid Interface Sci, 1999, 220: 468
119 Yonezawa T, Matsune H, Kimizuka N. Adv Mater, 2003, 15: 499
120 Bhargava R N, Gallagher D, Hong X. Phys Rev Lett, 1994, 72: 416
121 Bhargava R N, Gallagher D, Welker T. J Lumin, 1994, 60/61: 27
122 Murase N , Jagannathan R, Kanematsu Y, Watanabe M, Kurita A, Hirata K, Yazawa T, Kushida T. J Phys Chem B, 1999, 103: 754
123 Bol A A, Meijerink A. Phys Rev B, 1998, 58: R15997
124 张韵慧，李磊，邵晓芳，崔兰，李振钢，尹淑梅. 功能材料，2001, 32 (4): 405

125 张韵慧，李磊. 材料工程，2000 (12)：31
126 Gan L M, Liu B, Chew C H, Xu S J, Chua S J, Loy G L, Xu G Q. Langmuir, 1997, 13: 6427
127 Bol A A, van Beek R, Meijerink A. Chem Mater, 2002, 14: 1121
128 Bhargava R N. J Lumin, 1996, 70: 85
129 Dresco P A, Zaitsev V S, Gambino R J, Chu B. Langmuir, 1999, 15: 1945
130 Hirai T, Watanabe T, Komasawa I. J Phys Chem B, 2000, 104: 8962
131 Gan L M, Zhang L H, Chan H S O, Chew C H. Mater Chem Phys, 1995, 40: 94
132 Pavel F M, Mackay R A. Langmuir, 2000, 16: 8568
133 Banerjee S, John V T, McPherson G L. Colloid Polym Sci, 1997, 275: 930
134 Rutnakornpituk M, Thompson M S, Harris L A, Farmer K E, Esker A R, Riffle J S, Connolly J, Pierre T G St. Polymer, 2002, 43: 2337
135 Stevenson J P, Rutnakornpituk M, Vadala M, Esker A R, Charles S W, Wells S, Dailey J P, Riffle J S. J Mag Mag Mater, 2001, 225: 47
136 Diana F S, Lee S-H, Petroff P M, Kramer E J. Nano Lett, 2003, 3: 891
137 Song Q, Ai X, Wang D, Hong X, Wei L, Yang W, Liu F, Bai Y, Li T, Tang X. J Nanoparticle Res, 2000, 2: 381
138 Chernyshov D M, Bronstein L M, Borner H, Berton B, Antonieti M. Chem Mater, 2000, 12: 114
139 Zhao H, Douglas E P. Chem Mater, 2002, 14: 1418
140 Underhill R S, Liu G. Chem Mater, 2000, 12: 2082



第9章 反胶束在生物技术领域中的应用

9.1 反胶束中酶催化反应研究

9.1.1 反胶束性质与微型反应器

在少量水存在下，表面活性剂在油相中会聚集成反胶束。反胶束的性质主要取决于表面活性剂分子的极性、极性基团的大小与结构以及胶束中所含的水量。对于给定的表面活性剂，反胶束的性质取决于表面活性剂的水化程度 ω_0（定义为：反胶束体系中水与表面活性剂的摩尔比），即反胶束中的水量。随着含水量的增加，反胶束内部极性的空腔（又叫水池）逐渐增大。水池中的水，又可以分为结合水和自由水。自由水类似于本体水，分子间存在氢键相互作用，反应活性低。而结合水则不同，处于结合态的水（如与表面活性剂分子的头基结合的水）分子之间不存在氢键，反应活性很高。对一个在水解之中进行的环的化学反应，若将其从水溶液中移至反胶束体系的水池中进行，反应速度会增大 10^6 倍以上[1~3]。将分散反胶束体系中的小水池看作是大小可调控的微型反应器这一观点已普遍被人们所接受。反胶束体系能够较好地模拟酶的天然环境，且在此体系中，大多数酶能稳定存在并保持其催化活性，有的甚至表现出超活性。反胶束的这种结构和特性引起了生物酶学工作者的关注和极大兴趣。20 多年以来，国内外有 20 多个实验室对 50 多种酶（包括脂肪酶、磷脂酶、碱性磷酸酯酶、吡啶磷酸酯酶、胰蛋白酶、溶菌酶、α-胰凝乳蛋白酶、肽酶、葡萄糖苷酶和氧化酶等，其中应用最广泛的是来自微生物或动物组织的脂肪酶）在反胶束中的性质进行了广泛而深入的研究，逐渐发展并形成了一个新的多学科的交叉研究领域——胶束酶学[4~10]。

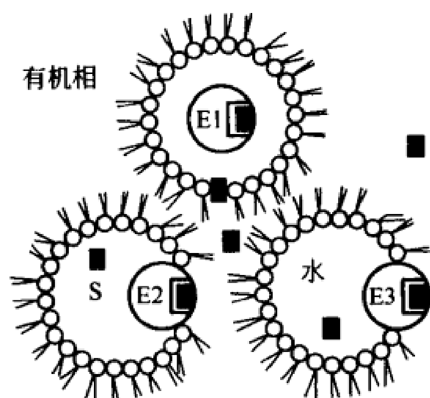


图 9.1 反胶束体系中酶分子可能的位置
E—酶分子；S—底物分子

9.1.2 酶在反胶束体系中的定位

酶在反胶束中的定位与酶本身的亲水/疏水特性有关[4,5]（见图 9.1）。亲水性的酶定位在水池中央，周围覆盖一层表面活性剂分子，使得酶不与有机溶剂接触而避免失活。因界面极性小于水池，相对疏水性的酶则定位在水池

表面活性剂的界面上。

研究结果表明，在低 ω_0 下，反胶束因溶解了酶分子而胀大，使反胶束的单分散性变差。在加入酶后，反胶束束分裂成半径较大的含有酶分子的胶束和半径较小的不含酶分子的胶束。容纳了酶分子的胶束在粒径上的增长被未容纳的胶束所补偿。如果初始水池空腔的大小等于或者超过酶分子，则酶分子进入胶束可能不引起水池尺寸的增加。

9.1.3 酶在反胶束体系中的催化活性与选择性

（1）酶的催化活性

① 含水量的影响。反胶束体系中，酶的催化活性主要取决于 ω_0，随着 ω_0 的变化，各种酶的活性变化情况基本上可归纳为以下四种[11]（图 9.2）。

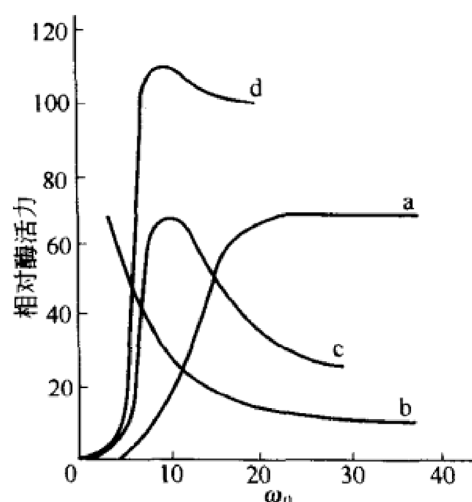


图 9.2 反胶束体系中 ω_0 对酶活性的影响

图 9.2 中曲线 a 表示酶活性随 ω_0 的增大而逐渐增大，增大到一定值后，活性就基本上不再变化[12]。这类酶分子，一般位于反胶束内部的水池中央，不与表面活性剂分子接触，因而两者之间没有相互作用。当 ω_0 足够大时，其活性与在水溶液中相近。

图 9.2 中曲线 b 表示随 ω_0 的增大，酶的活性降低[8]。该类酶受到表面活性剂的变性作用。当 ω_0 较低时，酶分子结构上活动的自由度小，能维持类似于天然状态时的构象，保持一定的活性。当 ω_0 增大时，自由水分子数增加，酶分子结构活动自由度增大，酶发生变性，活性迅速降低。

图 9.2 中曲线 c 表示酶活性与 ω_0 的关系呈现“钟罩型”曲线，反胶束粒子的大小对酶活性影响极大，胶束核心水池大小合适时，酶活性最大[5]。

图 9.2 中曲线 d 表示在合适的反胶束体系中，一定的 ω_0 值时，酶活性比其在水中的活性高出几倍、几十倍甚至上百倍，呈现出“超活性”。例如酪氨酸酶、漆酶、过氧化物酶在反胶束体系中的活性分别约为水中的 50 倍、60 倍[13]和 100 倍[4]，而酸性磷酸酶约为 200 倍[14]。目前认为反胶束体系中酶的“超活性”是由两方面因素造成的：一是底物分子在反胶束水池中的浓集[15,16]；二是酶分子表面覆盖的表面活性剂单分子层，使得酶分子构象刚性增加[11]。

② 表面活性剂的影响。

a. 疏水头基的链长的影响。对于在微乳液中进行的许多酶催化反应来说，

选择表面活性剂是非常重要的。例如实验发现，在用阴离子 AOT 配制的微乳液中，脂肪酶催化三甘酯水解反应是快的，而在通常的非离子表面活性剂配成的微乳液中，反应就非常缓慢。这两种微乳液中发生的同一反应，其速度快慢不同的原因在于两种体系中三甘酯分子和酶分子能够相互接近的程度不同[17]。在 AOT 体系中，脂肪酶分子很容易接近到油/水界面。而在非离子表面活性剂体系中，表面活性剂分子的聚氧乙烯基（PEG）链从界面伸展到水池中，会有效地抑制酶进入界面区。该推断为 $C_{12}E_5$ 表面活性剂制备的微乳液体系证实。由此看来，对于微乳液中脂肪酶催化酯水解反应来说，直链醇乙氧基化物做表面活性剂是不合适的。在所有各种组分试验中，只能得到三甘酯部分水解的结果[18]。

b. 亲水头基电性质的影响。最近，作者[19]选用三种表面活性剂，它们的分子结构相近，都具有两个疏水链，亲油-亲水平衡相近，并与异辛烷和水在37℃时形成微乳液；而它们的亲水头基分别具有不同的电性质的阴离子、阳离子和非离子（结构见图 9.3）。详细地研究了它们亲水头基电性质对脂肪酶催化棕榈油酯水解反应的影响。自扩散-NMR 测量表明，所有微乳液都由密闭的水滴构成，而且在反应期间无明显的结构变化。在支链阴离子和非离子表面活性剂配制的微乳液中水解反应的速度快；而在用支链阳离子和直链非离子表面活性剂配制的微乳液中，反应则很慢，见图 9.4。另外直链醇聚氧乙烯醚是酶的一种底物，阳离子表面活性剂和酶分子之间能够形成聚集体，而其他表面活性剂则无此现象。因此可以认为，这类酶催化反应在阴离子或支链非离子表面活性剂配制成的微乳液中进行较为适宜。

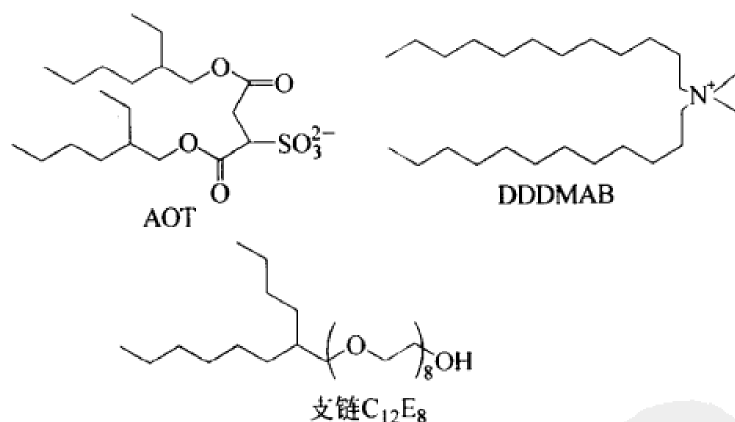


图 9.3 含双疏水链的支链阴离子（AOT）、直链阳离子（双十二烷基二甲基溴化铵，DDDMAB）和支链非离子（$C_{12}E_8$）表面活性剂的结构

③ 有机溶剂的影响。配制微乳液应当选用非极性有机溶剂，因为溶剂的憎水性对酶的催化活性有重要的影响。表征有机溶剂憎水性的特性常数——溶剂的 lg*P*（*P* 是溶剂在水/辛醇体系中的分配系数）值与酶催化活性间有良好

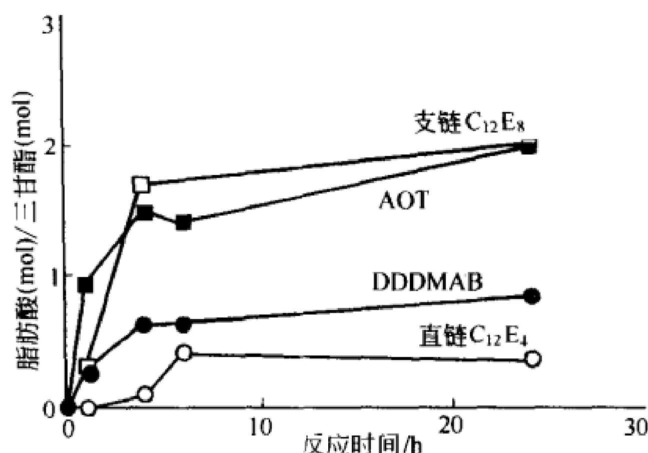


图 9.4　37℃时在微乳体系中脂肪酶催化棕榈油水解度与时间的关系

（微乳体系的组成：异辛基棕榈油-水-表面活性剂-脂肪酶，质量比为 5：8：37：50）

的关联。一般来讲，在 $\lg P<2$ 的相对亲水的溶剂中，酶的稳定性和活性较差；在 $\lg P$ 为 2～4 之间的溶剂中居中；而在 $\lg P>4$ 的憎水溶剂中较高。即使溶剂的变化不大，例如从环己烷变成壬烷，酶的稳定性也可以大大改进，这已被从 *Chromobacterium violaceum*（紫色菌）得到的脂肪酶所证实[20]。这种划分的基本原因在于憎水性强的溶剂不会扭曲酶周围的水层，从而使酶催化剂处于活性状态，这就使有机溶剂的选择范围限于 7 个碳原子以上的脂肪烃。此外，从实用观点看，较低级的烃类是合适的，因为它们在反应后容易通过蒸发除去。作为折中，庚烷、辛烷（尤其异辛烷）和壬烷适宜用作溶剂，而且几乎所有微乳介质中的酶反应皆用到这些烃类。

（2）酶的选择性

生物有机反应与有机反应的区域选择性在均相和介观多相介质中可能不同。研究表明反应的选择性与酶分子、底物、中间物或产物在反胶束微结构中的位置有关。在无水介质中，用脂肪酶催化酯化反应，其中糖的单酯的收率很高[21]；而在 AOT 配制的微乳液中，脂肪酸用葡萄糖和甘露糖醇之类的单糖酯化都很难进行[22]。这可能是因在亲水性很强的水池中，糖分子与处在疏水的烃区的脂肪酸之间不易接触的缘故。在低水含量的微乳液中，脂肪酶催化甘油和脂肪酸的反应，产物主要是单甘酯[23]，三甘酯的收率很少甚至可以忽略。然而，同样的反应在单分子层/水的界面上则容易进行，三甘酯的收率很高[24]。原因是在微乳液中，反应的中间物——二甘酯亲油性强、表面活性太低而不能停留在烃/水界面区，它一旦生成，很快进入疏水的烃连续区，酶则留在水池中或者界面上，使反应不能再继续进行。而在单分子层/水的界面上情形却不同，憎水的二甘酯别无选择，只能停留在界面处，

这种静态的单分子层/水界面似乎是脂肪酶催化反应的理想环境[25]（图9.5）。

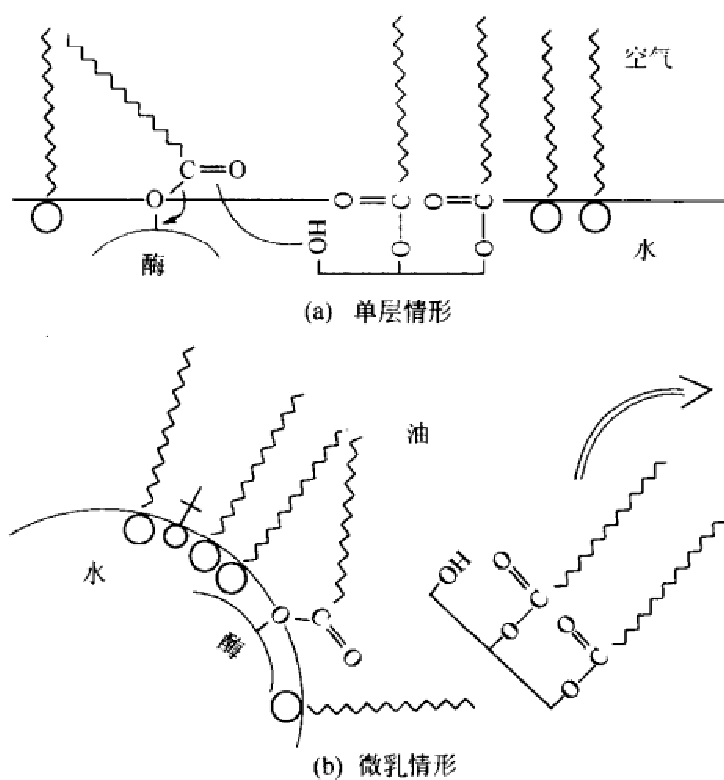


图 9.5　反应物在空气/水界面和微乳液界面处的排列

9.1.4　反胶束体系中酶分子的构象

酶分子在反胶束体系中的构象变化取决于表面活性剂的种类、反胶束内的水量的多少以及酶分子本身的性质等因素。远紫外区圆二色光谱的研究结果表明，反胶束体系中许多酶在远紫外区的椭圆度值增加，表明其α螺旋、β折叠等二级结构增加[16,26]，但也有的酶保持不变或减少[27]。在近紫外区，谱图有时变化很大，有时也与水溶液中相近。

内源荧光光谱也常用来研究反胶束体系中酶分子的构象变化。蛋白质的生色残基色氨酸和酪氨酸属疏水性氨基酸，一般处于蛋白质分子中相对疏水的区域，但有时比较外露，此时内源荧光发射波长红移。在反胶束体系中有些蛋白质的荧光光谱发生蓝移[16,26]，且增溶水量越小，蓝移越明显，这可能是相对暴露的生色氨基酸增溶于表面活性剂的疏水层所致。

溶菌酶在反胶束体系中的构象与在水溶液中相比有较大不同，而且在不同的反胶束体系中，溶菌酶的构象也不尽相同。从圆二色光谱的变化可以看出，该酶表观活性大小与构象之间存在着一定的联系[16]。

由于大部分表面活性剂和有机溶剂在紫外区有一定的吸收，所以 UV、

ESR、CD、荧光等技术研究反胶束体系中酶分子的构象有一定的不准确性。为提高测定的准确性，可以采用傅里叶变换红外光谱等手段[28,29]。

9.1.5 反胶束中酶的稳定性

对反胶束中酶的稳定性，比较一致的看法是酶的失活与研究的酶、反胶束的组成和类型有关。酶的失活动力学通常不遵循简单的一级或二级模式。活性部位滴定实验表明，酶的失活与活性部位的损失有关。如马肝醇脱氢酶在AOT反胶束中及胆红素氧化酶在CTAB反胶束中的失活。酶在操作条件或在抑制剂以及配体存在下的稳定性高于储存条件下的稳定性，如胆红素存在下的胆红素氧化酶，NADH和丙酮酸存在下的乳酸脱氢酶，AMP、NAD^+或NADH存在下的马肝醇脱氢酶，吲哚存在下的色氨酸酶都比较稳定，马肝醇脱氢酶在CTAB反胶束中比在SDS反胶束中稳定。以1-戊醇或1-己醇代替1-丁醇为助表面活性剂时更稳定。

对反胶束中酶失活的分子机理研究不多，究竟是酶分子与表面活性剂结合或是形成分离的酶——表面活性剂络合物致使酶失活还有待进一步研究[9]。

9.1.6 反胶束体系中酶催化反应的动力学模型

迄今为止，关于反胶束体系中酶催化反应的动力学研究的报道很多[30~32]。研究表明，在反胶束中，酶的动力学特性与在水中类似。即在恒定底物浓度下，反应初速率与酶浓度成正比；在恒定酶浓度下，反应初速率与底物浓度的关系符合米氏方程，表观动力学参数 K_m 和 k_{cat} 可用标准方法推算。与在水溶液中不同的是，酶在反胶束中的表现动力参数 K_m 和 k_{cat} 与反胶束的组成、酶与表面活性剂的相互作用、底物的分配和交换密切相关，是多变量的复杂函数。K_m 值既反映了酶与底物之间的相互作用，也包括了微环境对底物的影响。目前，已提出多种反胶束体系中的酶催化反应动力学模型。这些模型大体上可分为三大类[33]：第一类是基于将反胶束溶液分为不同的拟相，而考虑底物在各个拟相间分配的拟相模型；第二类为基于反胶束间相互碰撞与交换增溶物的胶束动力学模型；第三类为基于底物在反胶束表面吸附的底物吸附模型。上述三类模型中，就其底物的适用性而言，拟相模型适用于各种类型的底物；胶束动力学模型仅适用于水溶性底物；底物吸附模型则仅可用于油溶性底物的反应。这里着重介绍拟相模型。

（1）拟相模型

反胶束介质为宏观上透明均一的热力学稳定体系，微观上则可视为由高度分散的单个反胶束构成的非均一溶液。拟相模型认为，增溶物在反胶束间的交换速率远大于酶反应速率，因而可将反胶束溶液视为由不同的拟连续相组成。Martinek 等人[34]于1981年首次提出将反胶束溶液划分为有机溶剂相和反胶

束相，底物在这两个拟相间进行分配的观点。其后，研究者们对这一模型进行了进一步的改进与完善。

假设底物 S 与酶 E 的结合生成产物 P 的反应符合经典的米氏动力学机制



$$E+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_{+1}}{\Leftrightarrow}} ES \xrightarrow{k_{cat}} E+P \tag{9.1}$$

式中，k_{+1}、k_{-1}分别为 E+S⇔ES 步骤正逆反应速率常数。

如考虑底物在两个拟相间的分配，反应动力学方程可表示为

$$v=\frac{k_{cat,app}[E]_{0,t}[S]_{0,t}}{K_{m,app}+[S]_{0,t}} \tag{9.2}$$

式中，$k_{cat,app}$和$K_{m,app}$分别为表观反应速率常数和表观米氏常数；$[E]_{0,t}$和$[S]_{0,t}$分别为总初始酶浓度和总初始底物浓度。

由于酶是水溶性的，在有机相中无分配，故有

$$k_{cat,app}=k_{cat,mic} \tag{9.2a}$$

式中，$k_{cat,mic}$为反胶束相的反应速率常数。

$$[S]_{0,t}=[S]_{0,mic}\theta+[S]_{0,b}(1-\theta) \tag{9.2b}$$

式中，$[S]_{0,mic}$和$[S]_{0,b}$分别为反胶束相和主体有机溶剂相中底物浓度；θ为反胶束相的体积分数。

$$[E]_{0,t}=[E]_{0,mic}\theta \tag{9.2c}$$

式中，$[E]_{0,mic}$为反胶束相初始酶浓度。

$$K_{m,app}=K_{m,mic}[1+\theta(P_s-1)]/P_s \tag{9.2d}$$

式中，P_s为底物在反胶束相及有机溶剂相间的分配系数。

由上述拟二相模型可知，$k_{cat,app}$为一常数，而$K_{m,app}$则受θ及P_s的影响。

Khmelnitsky 等人[35]认为，将反胶束溶液分为拟二相未免过于简单。他们进一步将反胶束溶液分为拟三相，即处于反胶束中心的水核相、胶束表面膜相及有机溶剂相。酶仅存在于水核中，而底物则分配于这三个相间。此时，动力学方程式（9.2）仍然适用，但相应参数则应表达为

$$[S]_{0,t}=[S]_{0,w}\theta_w+[S]_{0,m}\theta_m+[S]_{0,org}\theta_{org}$$

$$[E]_{0,t}=[E]_{0,w}\theta_w$$

$$k_{cat,app}=k_{cat,w}$$

$$K_{m,app}=K_{m,w}(\theta_w+P_1\theta_m+P_3\theta_{org})$$

式中，$P_1=\frac{[S]_m}{[S]_w}$；$P_3=\frac{[S]_{org}}{[S]_w}$。

上述各式中下标的含义为：t 表示基于反胶束溶液总体积的浓度；0 代表初始状态；w、m 和 org 分别表示反胶束内的水核相、胶束表面膜相及有机溶

剂相；其他符号的意义同前。

该模型得到了二-2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠（AOT）/ 异辛烷反胶束溶液中马肝醇脱氢酶催化下脂肪醇氧化反应的验证[35]。

Bru 等人[36]除了考虑胶束表面膜相和有机溶剂相外，将反胶束水核相进一步细分为自由水相(f)和束缚水相(b)，并假定酶在自由水相、束缚水相及胶束表面膜相(s)间进行分配，总反应速率为这三相中反应速率之和，动力学方程为

$$V = \sum_{i=\mathrm{f,b,s}} V_i \tag{9.3}$$

$$v = \frac{v_{\max,i}[\mathrm{S}]_t}{K_{\mathrm{m,app},i} + [\mathrm{S}]_t} \tag{9.4}$$

式中，$v_{\max,i}$ 和 $K_{\mathrm{m,app},i}$ 分别为相 i 内的最大反应速率和表观米氏常数；$[\mathrm{S}]_t$ 为底物总浓度。

式（9.4）等号右侧各参数可由以下各式表示

$$v_{\max,i} = k_{\mathrm{cat}}[\mathrm{E}]_i j \tag{9.4a}$$

式中，j 可为 α(自由水相体积分数)、β(束缚水相体积分数）和 γ(反胶束表面膜相体积分数）。

$$K_{\mathrm{m,app,f}} = k_{\mathrm{m,f}}[\alpha + P_1\beta + P_1P_2\gamma + P_1P_2P_3(1-\alpha-\beta-\gamma)] \tag{9.4b}$$

$$K_{\mathrm{m,app,b}} = k_{\mathrm{m,b}}[\alpha + P_1\beta + P_1P_2\gamma + P_1P_2P_3(1-\alpha-\beta-\gamma)]/P_1 \tag{9.4c}$$

$$K_{\mathrm{m,app,s}} = k_{\mathrm{m,s}}[\alpha + P_1\beta + P_1P_2\gamma + P_1P_2P_3(1-\alpha-\beta-\gamma)]/P_1P_2 \tag{9.4d}$$

以上三式中，$P_1 = \frac{[\mathrm{S}]_\mathrm{b}}{[\mathrm{S}]_\mathrm{f}}$；$P_2 = \frac{[\mathrm{S}]_\mathrm{s}}{[\mathrm{S}]_\mathrm{b}}$；$P_3 = \frac{[\mathrm{S}]_{\mathrm{org}}}{[\mathrm{S}]_\mathrm{s}}$。

$$[\mathrm{S}]_t = [\mathrm{S}]_\mathrm{f}\alpha + [\mathrm{S}]_\mathrm{b}\beta + [\mathrm{S}]_\mathrm{s}\gamma + [\mathrm{S}]_{\mathrm{org}}(1-\alpha-\beta-\gamma) \tag{9.4e}$$

式（9.4a）～式（9.4e）中未标注的符号意义同前。

该模型可从理论上解释表观酶转换数 k_{cat} 随含水量 ω_0 的变化趋势。模型方程中涉及许多未知参数，这些参数目前无法从理论上获得，只能由试验数据做参数拟合求得。此外，通常酶的活性只集中在酶分子表面一个很小的区域，一个反胶束通常只容纳一个与其尺寸相匹配的酶分子。该模型假设酶在三相中均能起催化作用的合理性也难以令人信服。值得提及的是，由于该类模型考虑了底物在各相间的分配，因而原则上讲可适用于各种类型（水溶性、油溶性及介于二者之间）的底物。

（2）胶束动力学模型

胶束动力学模型为基于单个反胶束间相互碰撞及物质交换而获得的一类模型。在这一领域，较有代表性的有 Kabanov[37]、Oldfield[38] 及 Verhaert[39] 分别于 1988 年和 1990 年提出的相关模型，详见相关文献。

（3）底物吸附模型

Hossain[40,41]认为，对于油溶性底物，在反胶束溶液中时仅存在于有机溶剂主体中。由于酶溶于反胶束的水核中，因而酶反应必发生在油水界面上。他们假设底物在有机溶剂主体和反胶束表面间存在一吸附平衡，只有未被吸附的“自由”底物分子才能够参与酶反应。推导获得的动力学表达式为

$$V=\frac{V_{\max}[S_T]}{K_m(1+k_{ad}[C_s])+[S_T]} \tag{9.5}$$

式中，$V_{\max}$为最大反应速率；K_m 为米氏常数；k_{ad}为底物的吸附速率常数；$[S_T]$为底物的总浓度；$[C_s]$为表面活性剂的总浓度。

这里所有浓度项均基于反胶束溶液的总体积计算。

上述模型可以很好地解释酶活性随表面活性剂浓度增加而降低的试验结果，具有形式简单、未知参数少的优点。该模型适用于水不溶性底物的反应，其假设底物在胶束表面上发生吸附有待试验证实。在AOT/异辛烷反胶束溶液中脂酶催化下橄榄油水解反应的动力学数据表明，该模型是可行的[40,41]。

9.1.7 反胶束酶在生物合成与转化中的应用

（1）反胶束作为酶催化反应介质的优点

反胶束除了可以为不同水溶性的酶、底物或产物提供水相、界面和有机相外，作为反应介质还具有以下几个优点。

① 组成的灵活性。大量的不同类型的表面活性剂、有机溶剂甚至是不同极性的物质都可用于构建适于酶反应的反胶束体系。由于酶活性和稳定性与反胶束类型和组成有关，因而可以通过反胶束特性的调变使之适应于不同的酶催化反应，有时这种调变会产生非常有用的结果。例如将Tween系列的非离子表面活性剂按AOT：Tween ＝ 16：1加入AOT反胶束中，可使*Ch. viscosum*脂肪酶的活性提高3倍[42]。将己醇作为助表面活性剂加入AOT反胶束中使角质酶的稳定性提高45倍[43]。

② 热力学稳定性和光学透明性。反胶束是自发形成的，因而不存在一般乳化液那样的机械混合，有利于规模化。反胶束的光学透明性允许采用UV、NMR、紫外瞬态动力学、弛豫技术、量热法等跟踪反应过程，研究酶的动力学和反应机理。

③ 反胶束有非常高的界面积-体积比，远高于有机溶剂/水两相体系，使底物和产物的相转移变得极为有利。

④ 产物回收可通过相调变实现。反胶束的相特性随温度而变化，这一特性可用于产物回收。例如通过温度诱导Winsor Ⅳ→Ⅱ迁移，可使AOT或$C_{12}E_5$反胶束体系中由马肝醇脱氢酶催化产生的4-甲基环己醇回收到有机相

中，含酶、辅酶和表面活性剂的水相可以多次循环使用，而每一次的酶活损失很小[44]。

(2) 反胶束中脂肪酶催化反应的应用

作为无细胞生物转化的酶模型，脂肪酶具有稳定、价廉的特点，能够催化具有工业应用价值的反应如低级脂肪、高级脂肪的转化，特别是脂肪羧酸和酯在 AOT 反胶束中溶解性好，因而在这一反胶束体系中酯的水解和合成获得了广泛的研究。利用脂肪酶的区域选择性和立体选择性可以合成精细化学品和拆分手性药物。如在 AOT 反胶束中，*Candida rugosa* 脂肪酶催化合成在食品、化妆品中具有多种用途的多羟基羧酸酯[45]。*Psencillin simplissimum* 脂肪酶催化酯化拆分外消旋薄荷醇。在最优条件下(－)-薄荷醇的酯化速度比(＋)-异构体快 6～8 倍，产率为 75％[46]。*Candida cylindracea* 脂肪酶（CCL）拆分非甾体抗炎药萘普生[47]和布洛芬[48]的对映选择性高于水/异辛烷两相体系。

由于对大多数酶在反胶束体系中的构象及反应机制的研究还不太透彻，胶束酶学作为一个新兴的跨学科交叉研究领域，其实际应用目前尚处于探索阶段。不过可以预言，随着对胶束酶学基本理论研究的不断深入和酶学研究方法的不断完善，胶束酶学必将在化学、生物学各相关领域中获得广泛的应用。

9.2 微乳液凝胶及其固定化酶

20 世纪 80 年代末，Haering 等人发现油包水微乳液（低水含量的油包水微乳液也叫反胶束）可以发生胶凝作用[49]，并对微乳液凝胶性质进行了初步表征。20 世纪 90 年代初，Rees 等人开始尝试利用这一现象来固定脂肪酶，并对固定化酶的酶学性质进行了大量研究[50,51]。从生物技术角度来看，微乳液胶凝现象的发现，不但为胶束酶学在生物合成与转化领域中的应用奠定了基础[52～56]，而且也为新型生物传感器的研制与开发提供了可能性[57～59]。

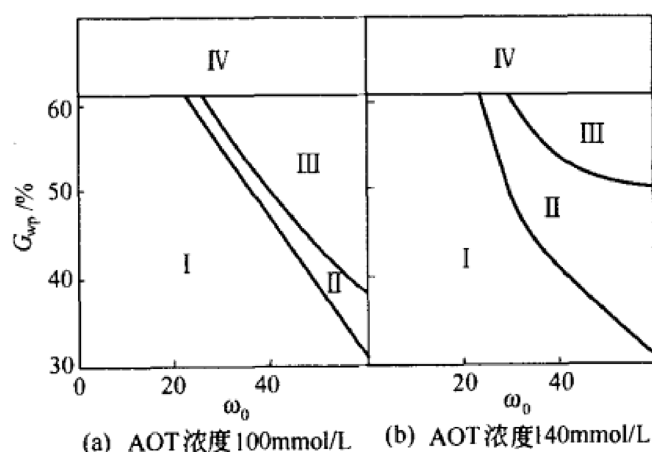
9.2.1 微乳液凝胶

凝胶是透明的固态物质。将琼脂溶解在热水中，然后缓慢冷却到室温，即生成凝胶。能生成凝胶的物质一般是分子量较大的天然或合成聚合物，包括有机物和无机物。凝胶中的连续相一般是水（水凝胶）。但是用微乳液方法可以得到油相为连续相的凝胶（微乳液凝胶）。

(1) 微乳液凝胶制备

微乳液有机凝胶（microemulsion-based organogel，MBG）的制备很简单。首先依据油/水/表面活性剂（或助表面活性剂）形成的相图配制 W/O 微

乳液，然后将其置于50℃左右的水浴中预热，再将固体明胶或明胶水溶液加入其中并强力搅拌至混合物均匀、黏稠，取出后令其自然冷却至室温即成[49]。目前用于MBG制备的微乳液主要是由AOT/水/正庚烷（或异辛烷）构成。需要指出的是并不是任何配比构成的W/O微乳液都能成胶，它要求微乳液的ω_0值不能太小（对AOT体系ω_0不小于20），同时表面活性剂量也要超过一定的阈值（对AOT体系［AOT］＞50mmol/L）。图9.6给出了不同AOT浓度下，允许明胶微乳液体系形成凝胶的水和明胶浓度间的关系。当AOT浓度为100mmol/L时最低的凝胶化区域对应于4.5％的水和6.5％的明胶浓度（基于总量）。



(a) AOT浓度100mmol/L　(b) AOT浓度140mmol/L

图9.6　由AOT构成的明胶微乳液体系的相行为

4个区域代表胶束溶液的不同状态：Ⅰ—明胶的液相微乳（或胶束）区；Ⅱ—凝胶相区；Ⅲ—相分离区（非极性溶剂从凝胶中分离出来）；Ⅳ—明胶固体的相分离区

（2）基本物理性质

微乳液胶凝现象是可逆的，当加热到40℃以上时，凝胶便熔化，冷却后，该溶胶又重新转变成凝胶，且物理性质与先前的凝胶几乎一样。圆二色谱（CD）、差示扫描量热（DSC）以及^{1}H-NMR研究表明[49]，明胶在微乳液中的胶凝过程十分类似于其在水中的过程。在微乳液胶凝过程中相变温度与相变热与水凝胶很接近。α螺旋含量也随陈化时间的延长而提高，3～5天后，明胶蛋白的重折叠过程完成。此外，胶凝后，水的淌度（mobility）也大大下降。微乳液凝胶的一个最重要的物理性质是，它不溶于构成其微乳液的油相中，也不溶于其他碳氢溶剂；但长时间在水中浸泡会发生溶胀现象。在－20～30℃范围内，温度对微乳液凝胶物理性质影响不大。在密闭容器中长时间放置微乳液凝胶不龟裂，性质不改变。有机凝胶的物理性质主要取决于其微乳液组成。由

适当配比微乳液制出的有机凝胶可以是透明的且有足够高的机械强度。

(3) 形成机制与微观结构

自从 Luisi 等人制得微乳液有机凝胶以来，许多研究工作致力于阐述 MBG 的结构和形成机理。在 W/O 凝胶形成过程中似乎有三个重要阶段。第一阶段是生成纳米粒子的凝胶，这时候每个水核中约含 2 个或几个明胶分子，体系基本上仍然保持 W/O 微乳液的特性，如低的黏度和电导率等。当明胶浓度在 20～30g/L 时，粒子间生成穿过连续相的互相连通的小块团状结构，表现为黏度上升，这是第二阶段。在第三阶段，当明胶浓度继续增加时，形成由明胶分子交联而成的半刚性三维结构，如同团在一起的项链串状结构的超聚合物。

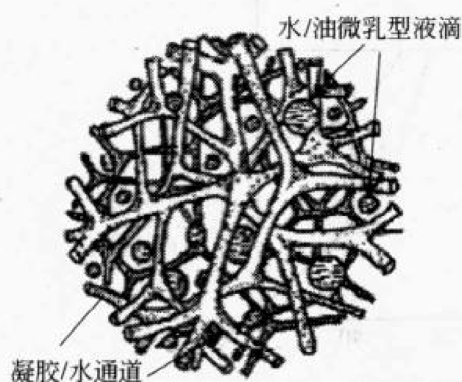


图 9.7 微乳液凝胶微观结构示意

表征微观结构的主要技术与方法有电导法[60]、NMR 法[61]、小角度中子散射法[62,63]以及电镜法[49]［包括扫描电镜(SEM) 和透射电镜 (TEM)］。早期研究表明，凝胶中含有直径约为 20nm 的管状结构[49]。后来证实该管状结构是一水相通道。通道的内部是明胶（呈轴向线状）和水，管壁是由极性头基朝内的表面活性剂单分子层所构成，管外是碳氢有机溶剂与微乳液液滴(它们形成可移动的油相通道)[64]。人们推测，凝胶结构可能就是由大量的这些管状结构经纵横交错而形成的三维网络[51,54,62]（见图 9.7)。目前有关 MBG 的微观结构还不十分清楚。

9.2.2 微乳液凝胶固定化脂肪酶

(1) 固定化酶的制备

含酶微乳液凝胶的制备方法十分类似于无酶微乳液体系。一般做法是，先将明胶溶于一定量的水中，然后加入在 50℃左右预保温的含酶微乳液，用力搅拌均匀后，取出冷至室温即可[50]。

(2) 固定化脂肪酶的酶学性质

① 活性。据报道，经上述方法处理制得的固定化脂肪酶均能显示出一定的催化活性[50,51,56]。在有机相介质中，微乳液凝胶固定化脂肪酶能催化线性的、不饱和的、芳香的、带支链的和环状结构的醇或酸的酯化反应，产率大都在 90%以上（见表 9.1)。当然，正如人们所预料的那样，固定化酶对直链醇、酸底物所显示出的活力要比带支链的或环状的醇酸底物高得多。

表 9.1　以 MBG 为载体固定化脂肪酶催化合成各类酯

酸	醇	反应时间/天	酯收率①/%
CH_3COOH	CH_3CH_2OH	凝胶被破坏	0
CH_3COOH	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	凝胶被破坏	0
CH_3COOH	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	凝胶被破坏	0
$CH_3(CH_2)_6COOH$	CH_3CH_2OH	1	89
$CH_3(CH_2)_6COOH$	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	1	92
$CH_3(CH_2)_6COOH$	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	1	94
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	CH_3CH_2OH	1	92
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	1	92
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	1	93
COOH	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	7	10
—COOH	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	7	83
—COOH	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	7	52
$CH_3(CH_2)_6COOH$	OH H H	1	91
$CH_3(CH_2)_6COOH$	H H OH	1	92
$CH_3(CH_2)_6COOH$	OH	5	45
$CH_3(CH_2)_6COOH$	—OH	5	30

① 残留在凝胶中的产物被加入的正庚烷洗出来，酯收率是指分离得到的酯总量。

黄锡荣等人系统研究了以 AOT/水/正庚烷所构成了 W/O 微乳液的百分组成、pH、ω_0 值对以此微乳液为基底的明胶固定化脂肪酶的活性的影响，发现组成对微乳液凝胶固定化酶的活性影响很大[65]。经优化已制备出了具有超高活性的微乳液凝胶固定化脂肪酶，其活力大约是同样条件下水固定酶的 10 倍，且在 4℃下其活性半个月内无明显变化。

微乳液凝胶固定化脂肪酶可以在 0℃以下进行酶促反应。这一低温酶学特征可能与微乳液凝胶（MBG）体系中水的状态有关。MBG 中的水大多是结合水而非游离水，因而其凝固点较低[50]。Rees 等人在－20～30℃范围内研究了不同温度下癸酸与辛醇的酯化反应，发现即使在 0℃以下酯化反应速率仍很快，即表观反应活化能很低（大约是 20kJ/mol）。从生物技术角度来看，这一特征对温度敏感、易重排或外消旋化的反应物或产物合成或转化有很大潜在价值。

② 选择性。与水相及有机相中脂肪酶一样，微乳液凝胶固定化脂肪酶对

中长链的脂肪醇或酸同系物所显示出的底物选择性（即化学选择性）不高。但其区域选择性及立体选择性较好。以 *Chromobacterium viscosum* 脂肪酶为例，经固定化后，由该酶催化的 1,3-丁二醇、1,5-己二醇以及 1,2-癸二醇 1 位羟基与癸酸反应生成癸酸单酯的产率分别占单酯总量的 75%、98%和 97%[51]。固定化酶拆分辛醇-2 所达到的对映体过量值（ee 值）高达 92%[50]。当然，不同来源的脂肪酶对外消旋辛醇-2 拆分反应的立体选择性是不一样的。Backlund 等人报道[54]，用该法固定的 SP525 脂肪酶拆分辛醇-2 其 ee 值可达 99%。需要注意的是，ee 值有时与底物的转化率有关，对辛醇-3 来说，只有在低转化率下才能得到高光学纯度的产物[50]。

③ 稳定性。微乳液凝胶固定化脂肪酶的稳定性也很好。Rees 等人报道，25℃下经过 15 次连续使用（30 天），该固定化酶仍保留 75%的活性[50]。此外，该固定化酶可进行低温储存，放置 2 个月后的固定化酶和放置 5～6h 的固定化酶有相近的酯化速率。

④ 机械强度。通常条件下制得的微乳液凝胶固定化酶在胶凝温度以下皆有很好的机械强度。反复使用后，其物理形貌几乎不变。经戊二醛处理过的 MBG，可以在明胶胶溶温度附近甚至以上使用而不坍塌。然而，研究中发现微乳液凝胶固定化酶的机械强度不但与使用温度有关，而且还与凝胶自身的组成有关。在恒定 ω_0 下，随着 AOT 含量的升高，微乳液凝胶的强度下降。当 AOT 在油相中的浓度达到 0.3mol/L 时，明胶微乳液体系更是出现令人意想不到的结果，即在高温下（>30℃）形成的黏性很大的微乳液凝胶在低温下（5～10℃）“熔化”了，变成了可自由流动的光学透明的明胶微乳液溶液[66]。这一罕见现象是 Fadnavis 等人最近在研究微乳液凝胶现象时发现的。该发现使得以明胶为基质的低温酶固定化技术成为可能。基于这一可逆的温度依赖的溶胶/凝胶现象制得的微乳液凝胶固定化脂肪酶不但酶活力回收高而且立体选择性不受固定化影响。

9.3 反胶束萃取蛋白质

进入 20 世纪 90 年代以来，反胶束体系被广泛地应用于一些酶的提取和纯化过程[67,68]。用反胶束萃取酶蛋白具有如下优点。

① 有很高的萃取率和反萃取率并具有选择性。

② 分离、浓缩可以同时进行，过程简单。

③ 条件温和不会引起酶蛋白的变性，并能解决酶蛋白（如细胞内酶）在非细胞环境中迅速失活的问题。

④ 由于构成反胶束的表面活性剂往往具有细胞破壁功效，因而可直接从

完整细胞中提取有活性的酶蛋白。

⑤ 反胶束萃取技术的成本低，溶剂和表面活性剂可反复使用。

9.3.1 基本原理

反胶束萃取酶蛋白主要是基于酶蛋白与表面活性剂之间的相互作用。它的基本原理是，当采用阴离子表面活性剂时，若两相（反胶束相与含粗酶液的水相）pH 低于酶蛋白的等电点，酶分子带正电，将受到由带负电的表面活性剂分子组成的反胶束微粒的静电吸引作用，因此酶很容易溶于胶束相。若 pH 高于酶蛋白的等电点，则酶分子因带负电受到静电推斥作用而不能进入胶束相。此时，若采用阳离子表面活性剂，带负电的酶分子很容易进入带正电的反胶束相。因此，通过调整水相条件（例如 pH、离子强度等）及表面活性剂浓度，对反胶束与酶蛋白的相互作用加以控制，使目标酶分子进入反胶束相，然后，采用相同的方法进行反萃取，可达到相当好的分离纯化效果。已有的实验研究表明，静电相互作用是反胶束萃取酶蛋白的主要动力，对萃取过程动力学行为、萃取平衡起关键性作用。然而，疏水作用和亲和作用有时也是反胶束选择性萃取酶蛋白的驱动力。

9.3.2 表面活性剂的影响

影响反胶束萃取酶蛋白的因素很多，但主要因素还是水相的 pH、离子强度、表面活性剂的结构与浓度等参数。目前，人们有关水相 pH 和离子强度等因素对酶蛋白萃取的影响已有较清楚的认识，认为 pH 主要是影响酶蛋白荷电状况，离子强度主要影响双电层，进而影响酶蛋白与表面活性剂间的静电作用，从而最终影响酶蛋白的萃取。这里主要就表面活性剂对反胶束萃取酶蛋白的影响作简要介绍。

用反胶束萃取酶蛋白时，表面活性剂的结构与浓度起着关键性作用。对给定头基类型的表面活性剂，其尾巴结构强烈地影响酶蛋白萃取。当酶蛋白从水相转移到有机相时，先在界面处与表面活性剂形成中间复合物，即界面复合物。因此，表面活性剂的疏水性（由表面活性剂结构决定）对萃取率起关键性影响。当界面复合物的疏水性较强时，酶蛋白易溶于有机相，萃取率高；当界面复合物疏水性较弱时，酶蛋白难溶于有机相，沉淀于水相，或聚集在界面处，大大降低了萃取率。表面活性剂的结构发生微小的变化，将会产生完全不同的萃取结果。例如表面活性剂 DOLPA（dioleyl phosphoric acid，二油酰磷酸）和 DLIPA（dilinoleyl phosphoric acid，二亚油酰磷酸）的结构差别甚小（DOLPA 的油酸链在 9 号、10 号位之间只有一个双键，而 DLIPA 的亚油酸链在 9 号、10 号和 12 号 、13 号位之间有两个双键），但是它们对萃取酶蛋白的影响差异甚大，即酶蛋白与 DOLPA 形成的中间复合物疏水性强，萃取率

高，而与 DLIPA 形成的中间复合物疏水性弱，萃取率低。

基于表面活性剂的结构对反胶束萃取酶蛋白的影响，目前已合成了一些适合萃取的新型表面活性剂（表 9.2）。它们具有两条疏水性烷基链，在脂肪族有机溶剂中的溶解性甚高，并具有能紧密结合于酶蛋白表面上的结构，消除空间障碍。试验表明，DOLPA 是迄今用于萃取酶蛋白最好的表面活性剂，其形成的反胶束体系萃取大分子血红蛋白时，萃取率很高[69]。但是就目前而言，能够替代 AOT 的表面活性剂并不多，如何合成更优的表面活性剂，这将是今后应用研究的一个重要方面。

表 9-2　新型表面活性剂

物品名称	商品名(缩写)	物质名称	商品名(缩写)
sodium dioleylsulfosuccinate	AOT	dioleyl phosphoric acid	DOLPA
sodium dioleyl sulfosuccinate	ATR	dioleyl phosphoric acid	DOPA
di-2-ethylhexyl phosphoric acid	D2EHPA	monooleyl phosphoric acid	MOLPA
di-sostearyl phosphoric acid	DP-18	dilinoleyl phosphoric acid	DLIPA

表面活性剂浓度也影响酶蛋白的萃取。当浓度增大时，萃取效率不断提高。这可能是由于表面活性剂浓度升高，反胶束团数量增加，酶蛋白增溶到反胶束中的机会增多。但是，表面活性剂的浓度不能过高，否则萃取率降低。这是由于表面活性剂的浓度增大，在水含量不变的情况下，ω_0 值变小，则反胶束团的尺寸也随之减小，当反胶束减小到小于被萃取的酶蛋白分子的体积时，酶蛋白分子受到空间阻力的作用不能进入反胶束中。因此，用反胶束萃取酶蛋白有一个最适的表面活性剂的浓度。

9.3.3　亲和反胶束萃取技术

大多数情况下，反胶束萃取分离过程的实现主要依赖于蛋白质分子与双亲分子之间的静电或疏水性作用，由于缺乏足够的选择性，使目标蛋白质纯化因子相当低[70,71]。亲和反胶束萃取技术（affinity-based reversed micellar extraction and separation，ARMES）已应用于改善目标蛋白质分离的选择性，并提高了蛋白质的萃取率[72~77]。这种方法首先将少量的生物亲和配体增溶（或固定）于反胶束溶液中，再利用亲和配基与目标蛋白质的专一性作用，分离目标蛋白质。所采用的配体必须具有亲水性配基（与蛋白质进行结合）和疏水链（用于两相间蛋白质-亲和配体复合物的传递），这种配体可以是底物的类似物，也可以是产物的抑制剂[70]。常采用的配体有烷基葡萄糖苷、伴刀豆凝集素（Con A）、汽巴克隆蓝（CB）等。

Woll 等人[78]以辛基葡萄糖苷萃取分离了伴刀豆球蛋白；Coughlin 等人[72]以生物素的烷基化衍生物纯化了抗生物素蛋白；Choe 等人[73]利用 Con

A分离了两种性质十分相近的蛋白质，大豆过氧化酶（SBP，分子质量37kDa，pI =4.1）和α-酸性糖蛋白（AGP，分子质量43kDa，pI= 3.7），这两种蛋白质虽然均可以与Con A结合，但是在pH≥8时，仅AGP被萃取，其纯化的结果比采用常规亲和色谱更为理想，作者认为这是疏水性作用和（或）电荷的去屏蔽作用影响外源凝集素-糖蛋白复合物在两相间分配的结果；Sun等人[74]将CB-卵磷脂形成的反胶束溶液吸附于微孔聚丙烯中空纤维膜上作为固定相，完全分离了牛血清蛋白（BSA）和溶菌酶；Zhang等人[75]将染料CB增溶于十六烷基三乙基溴化铵（CTMAB）/磷酸三丁酯（TBP）/己烷混合反胶束溶液中，对BSA进行分离时发现，即使pH<pI，仍有82%的BSA可以被萃取，表明蛋白质在亲和反胶束萃取时，亲和作用力起关键作用。

反胶束萃取是继双水相萃取[79]之后的又一种适合于生物大分子（如酶蛋白）分离纯化的新技术，目前虽然仍处于实验室研究阶段，其实际应用还有许多有待研究和解决的问题，但大量的研究工作已表明了此项技术用于提取分离酶蛋白的可行性与优越性，具有巨大的应用潜力，在提取纯化生物活性物质方面将开辟一条具有工业应用前景的新途径。

9.4 反胶束介质中生物分析

9.4.1 酶法分析

反胶束体系为水不溶性有机化合物的酶法分析开辟了新途径。由于酶增溶在反胶束水池中，不与有机相直接接触，因而避免了有机溶剂的变性作用。此外，通过对反胶束界面极性的调控，可使水不溶性化合物在反胶束界面上得到浓集，从而显著提高了酶的表观活性[80]。正是这些原因才使得水不溶性化合物的酶法灵敏检测成为可能。当然，利用非极性化合物对酶活性的抑制作用也可以检测这些化合物[81]。

反胶束介质中酶法分析对水溶性化合物来说也具有一些优点。反胶束的浓缩效应以及任何可以提高反胶束体系中酶催化活性的效应能显著提高分析体系的灵敏度[1]。例如，在brij96/水/辛烷反胶束体系中三磷酸腺苷（ATP）的生物发光分析的灵敏度是水介质中的10倍以上。此外，由于自反胶束体系中得到的检测信号稳定，也大大简化了分析测试步骤[82]。

反胶束体系还有利于酶促反应与化学反应之间的偶联[83~85]。在水溶液中pH<9的情况下，除非有催化剂或辅助氧化剂存在，否则H_2O_2与鲁米诺（luminol）之间的化学发光反应不能发生；如果pH>9，H_2O_2产生酶如葡萄糖氧化酶就失活，这就使得上述化学发光反应H_2O_2产生酶酶促反应不能有效偶联。然而，在CTAC反胶束介质中，上述化学发光反应就能在pH<9的情

况下进行（可能是由于反胶束催化作用而致），从而使上述化学发光反应与酶促反应之间的偶联成为可能。此外，有关 CTAC 反胶束中酶催化形成的 H_2O_2 的荧光检测也已有报道[86]。与水溶液相比，酶促反应速率提高了将近 30 倍，酶、葡萄糖或 H_2O_2 在此体系中均能被灵敏检测。

9.4.2 酶免疫分析

另一个尚待开发的领域是反胶束体系中抗原-抗体相互作用研究[80]。这一领域有潜在的分析应用价值。Eremin 等人研究表明[87]，反胶束体系中抗原-抗体之间的专一性结合不受影响。这一结果表明反胶束可以用作均相酶免疫检测的介质。下面以甲状腺素为例说明这一方法的基本思路[88]。先将甲状腺标记的过氧化物酶增溶到反胶束的水池中，然后加入对甲状腺素专一的抗体。抗原-抗体之间的专一结合形成了免疫复合物。很显然，该复合物在大小上不同于初始的抗原标记酶。由于酶的催化活性受酶分子与反胶束内腔大小之比的影响，免疫复合物的形成使抗原标记酶的活力发生变化。在体系中加入游离的甲状腺素（抗原）可使免疫复合物解离，同时伴随酶催化活性的恢复，恢复的程度取决于所加游离抗原的浓度。该方法的灵敏度可以通过变更 ω_0 值进行调控。

9.4.3 蛋白质波谱分析

核磁共振技术难以对分子质量较大（35kDa）的蛋白质溶液进行结构分析，这主要是由于各向异性的蛋白质分子球形翻转相关时间 Γ_m 太长，质子之间进行非常充分的能量交换，从而引起质子产生非常短的自旋-自旋弛豫时间 T_2，导致洛伦兹线型的信噪比下降，核磁共振光谱变宽，同时，多维和多核共振实验技术测定的结果（与 T_2 呈指数相关）变得不可靠。Wand 等人[89]和 Ehrhardt 等人[90]使低黏度、低凝固点的短链脂肪烷烃（乙烷、丙烷、丁烷等）在一定压力下形成 AOT 反胶束体系以增溶待测蛋白质，再进行核磁共振光谱分析。研究结果表明，蛋白质的 Γ_m 变小，达到了直接延长 T_2 的目的，而且在一定范围内（<50 kDa），分子质量愈大，愈显示出这种介质的优势。

参 考 文 献

1 Khmelnitsky Y L, Levashov A V, Klyachko N L, Martineck K. Russ Chem Rev, 1984, 53: 319

2 O'connor C J, Fendler E M, Fendler J H. J Am Chem Soc, 1973, 95: 600

3 Sunamoto J, Kondo H, Akimaru K. Chem Lett, 1978, 821

4 Martinek K, Leavashov A V, Klyachko N L, et al. Science, 1982, 218 (4575): 889

5 Martinek K, Klyachko N L, Kabanov A V, et al. Biochim Biophys Acta, 1989, 981: 161

6 Martinek K, Leavashov A V, Klyachko N L, et al. Eur J Biochem, 1986, 155: 453

7 Luisi P L. Angrew Chem, 1985, 24 (6): 439

8 Luisi P L, Giomini M, Pileni M P, et al. Biochim Biophys Acta, 1988, 947 (1): 209

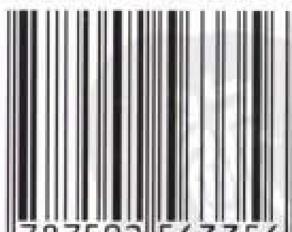
9 夏仕文，俞耀庭，童明容．化学通报，1998，(2)：8
10 朱浩，施莆，范映辛，周筠梅．生物化学与生物物理进展，1998，25 (3)：204
11 Sanchez-Ferrer A, Garcia-Carmona F. Enzyme Microb Technol, 1994, 16: 409
12 Bru R, Sanchez-Ferrer A, Garacia-Carmona F. Biochem J, 1990, 268 (3): 679
13 Pshezhesky A V, Klyachko N L, Pepaniyan G S, et al. Biokhimiya, 1988, 53 (2): 1013
14 Leavashov A V, Klyachko N L, Pschezhesky A V, et al. Dokl Akad Nauk SSSR, 1986, 289 (3): 1271
15 Ruckenstein E, Karpe P. J Colloid Interface Sci, 1990, 139 (2): 408
16 Steinmann B, Jackle H, Luisi P L. Biopolymers, 1986, 25 (6): 1133
17 Osterberg E, Ristoff C, Holmberg K. Tenside, 1988, 25: 293
18 Stark M B, Skagerlind P, Holmberg K, et al. Colloid Polym Sci, 1990, 268: 384
19 Skagerlind P, Holmberg K. J Disp Sci Technol, in press
20 Skika-Alexopoulos E, Muir J, Freedman R B. In Tramper J, et al, Eds. Biocatalysis in Non-Conventional Media. Amsterdam Elsevier, 1992. 705
21 Godtfredsin S E, Kirk O, Bjorkling F. Proceedings of the IUPAC-NOST International Symposium on Enzyme in Organic Solvents. New Dehli, 1992
22 Hayes D G, Gulari E. Biotechnol Bioeng, 1992, 40: 110
23 Singh C, Shah D O, Holmberg R. J Am Oil Chem Soc, 1994, 71: 583
24 Hayes D G, Gulari E. Biotechnol Bioeng, 1990, 35: 793
25 崔正刚，殷福珊．微乳化技术及应用．北京：中国轻工业出版社，1999
26 Brown E D, Yada R Y, Maragoni A G. Biochim Biophys Acta, 1993, 1161 (1): 66
27 Wolf P, Luisi P L. Biochem Biophys Res Commun, 1979, 89 (1): 209
28 Huang W, Li X-F, Zhou J-M, et al. Colloid Surface B, 1996, 7 (1): 23
29 Chang Q L, Liu H Z, Chen J Y. Biochim Biophys Acta, 1994, 1206 (2): 247
30 Bru R, Sanchez-Ferrer A, Garcia-Carmona F. Biochem J, 1995, 310: 721
31 Bru R, Sanchez-Ferrer A, Garcia-Carmona F. Biochem J, 1989, 259 (2): 355
32 Verhart R M D, Hilhorst R, Vermue M, et al. Eur J Biochem, 1990, 187 (1): 59
33 吴金川，宋宝东，高瑞昶．化学工业与工程，2001，18 (1)：57
34 Martinek K, Levashov A V, Klyachko N L, et al. Biochim Biophys Acta, 1981, 657: 277
35 Khmelnitski Y L, Neverova N I, Polyakov V I, et al. Eur J Biochem, 1990, 190: 155
36 Bru R, Sanshez-ferrer A, Garcia-Carmoma F. Biochem J, 1990, 268: 679
37 Kabanov A V, Levashov A V, Klyachko N L, et al. Theor Biol, 1988, 133: 327
38 C Oldfield. Biochem J, 1990, 272: 15
39 Verhaert R M D, Hilhorst R, Vermue M, et al. Eur J Biochem, 1990, 187: 59
40 Hossain J H, Hayashi Y, Shimizu N, et al. J Chem Technol Biotechnol, 1996, 67: 190
41 Hossain J H, Takeyama T, Hayashiy H, et al. J Chem Technol Biotechnol, 1999, 74: 423
42 Yamada Y, Kubo I R, Komasawa I. Biotech Proc, 1993, 9: 468
43 Sebashao M J, Cabral J M S, Aires-Barros M R. Biotech Bioeng, 1993, 42: 326
44 Larsson K M, Adlercreutz P, Mattiasson B. Biotech Bioeng, 1990, 36: 135
45 Hayes D G, Gulari E. Biotech Bioeng, 1992, 40: 110
46 Stamatis H, Xenakis X, Kolisis F N. Biotech Lett, 1993, 15: 471
47 Tsai S W, Lu C C, Cheng C S. Biotech Bioeng, 1996, 51: 148
48 Hedstrom G, Backlund M, Slotte J P. Biotech Bioeng, 1993, 42: 618
49 Haering G, Luisi P L. J Phys Chem, 1986, 90 (22): 5892
50 Rees G D, Nascimento M G, Jenta T R J, et al. Biochim Biophys Acta, 1991, 1073: 443

51 Rees G D, Tenta T R J, Nascimento M G, et al. Indian J Chem, 1993, 32B: 30
52 Jesus P C, Rezende M C, Nascimento M G. Tetrahedron: Asymmetry, 1995, 6, 63
53 Jesus P C, Silva L F, Joao J J, et al. Syn Commun, 1998, 28 (15): 2893
54 Backlund S, Eriksson F, Hedstrom G, et al. Colloid Polym Sci, 1996, 274 (6): 540
55 Uemasu I, Hinze W L. Chiraliry, 1994, 6: 649
56 Nascimento M G, Rezenda M C, Vecchia R D, et al. Tetrahedron Lett, 1992, 33 (40): 5891
57 Choi M M F, Shuang S M. Analyst, 2000, 125: 301
58 Choi M M F, Tse O L. Anal Chim Acta, 2000, 423: 229
59 Velasco-Garcia N, Valencia-Gonzalez M J, Diaz-Garcia M E. Analyst, 1997, 122: 1405
60 Quellet C, Eicke H F, Sager W. J Phys Chem, 1991, 95 (14): 5642
61 Capitani D, Segre A L, Haering G, et al. J Phys Chem, 1988, 92 (12): 3500
62 Atkinson P J, Grimson M J, Heenan R K, et al. J Chem Soc Chem Commun, 1989, 1807
63 Atkinson P J, Grimson M J, Heenan R K, et al. Chem Phys Lett, 1988, 151 (6): 494
64 Petit C, Zemb T, Pileni M P. Langmuir, 1991, 7 (2): 223
65 黄锡荣，李越中，姜兴涛等. 药物生物技术，2000，7 (2): 93
66 Fadnavis N W, Koteshiwar K. Biotechnol Prog, 1999, 15 (1): 98
67 娄文勇，宗敏华，刘森林，李慧青. 工业微生物，2001，31 (4): 54
68 段金友，方积年. 分析化学，2002，30 (3): 365
69 Goto M, Ono T, Nakasishio F, Hatton T A. Biotechnol Bioeng, 1997, 54 (1): 26
70 Kelley B D, Wang D I C, Hatton T A. Biotechnol Bioeng, 1993, 42: 1199
71 Pires M J, Aires-Barros M R, Cabral J M S. Biotechnol Bioeng, 1996, 42: 290
72 Coughlin R W, Badaski T B. Biotechnol Prog, 1990, 6: 307
73 Choe J, Vander-Noot V A, Linhardt R J, Dordick J S. AICHE J, 1998, 44: 2542
74 Sun Y, Shi O H, Lin G, Bai S. Sep Sci Technol, 1999, 34: 3255
75 Zhang T X, Liu H Z, Chen J Y. Biotechnol Bioeng, 1999, 4: 17
76 Motonari A, Makoto H, Akishisa S, Hiroki T, Shigeo K. J Chem Eng Jpn, 1996, 29: 982
77 Zhang T X, Liu H Z, Chen J Y. Colloids Surf A, 2000, 162: 259
78 Woll J M, Hatton T A, Yarmuch M I. Biotechnol Prog, 1989, 5: 57
79 Zhao G X, Xiao J X. J Colloid Interface Sci, 1996, 177: 513
80 Hilhorst R. In: Pileni M P, Editor. Structure and Reactirity in Revevse Micelles. Vol 65. New York: Elsevier, 1989. 323
81 Kurganov B I, Tsetlin L G, Malakhova E A, et al. Dokl Akad Nauk SSSR, 1985, 282: 1263
82 Belyaeva E I, Brovko L Y, Ugarova M N, et al. Dokl Akad Nauk SSSR, 1983, 273: 494
83 Visser A J W G, Santema J S. In: Kricka L J, Torpe G H G, Whitebread T P, Editors. Analytical Applications of Bioluminescence and Chemiluminescence. London: Academic Press, 1984. 559
84 Hoshino H, Hinze W L. Anal Chem, 1987, 59: 496
85 Igarashi S, Hinze W L. Anal Chem, 1988, 60: 446
86 Sanchez-Ferrer A, Satema J S, Hilhorst R, et al. Anal Biochem, 1990, 187: 129
87 Eremin A N, Savenkova M I, Metelitsa D I. Bioorg Khim, 1986, 12: 606
88 Kabanov A V, Khrutskaya M M, Eremin S A, et al. Anal Biochem, 1989, 181: 145
89 Wand A J, Ehrhardt M R, Flynn P F. Proc Natl Acad Sci USA, 1998, 95: 15299
90 Ehrhardt M R, Flynn P F, Wand J. Biomol NMR, 1999, 14 (1): 75

21世纪化学丛书

能源化学
材料化学
配位化学
纳米化学
组合化学
电 化 学
胶体化学
食品化学

光 化 学
界面化学
药物化学
计算化学
凝胶化学
环境化学
生物化学



ISBN 7-5025-6335-0/O·80　定价：26.00元
销售分类建议：化学